

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Pascal Ortwein
aus Backnang

Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2011

**In situ Laserspektroskopie für Vergasungs- und Verbrennungsprozesse:
Direkte Bestimmung absoluter Gaskonzentrationen
und neuer Spektralparameter**

Gutachter: Prof. Dr. Volker Ebert
Prof. Dr. Bernd Jähne

„Wenn ein unordentlicher Schreibtisch
einen unordentlichen Geist repräsentiert,
was sagt dann ein leerer Schreibtisch
über den Menschen, der ihn benutzt, aus?“

Albert Einstein

Kurzzusammenfassung

Biomasse wird zunehmend als regeneratives Ausgangsmaterial zur Energie-, Wärme- und Rohstoffgewinnung in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen eingesetzt. Für eine optimierte Prozessdurchführung ist die Erfassung der dabei entstehenden, gasförmigen Hauptprodukte eine entscheidende messtechnische Aufgabe.

Herkömmliche extraktive Gasanalyseverfahren sind in technischen Verbrennungs- und insbesondere in Vergasungsprozessen aufgrund der hohen Staub- und Kondensatbelastung sowie den Kondensationsschwierigkeiten während der Probennahme nur schwierig einsetzbar. Die Methode der TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy) dagegen bietet durch den Einsatz abstimmbarer Diodenlaser ausgezeichnete Voraussetzungen für eine probennahmefreie und absolute Messung mit hoher Selektivität, Sensitivität und Skalierbarkeit. Es besteht jedoch ein Mangel an geeigneten Spektrometern für die Prozesskontrolle und -optimierung der genannten Prozesse.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Laserspektrometern zur in situ Bestimmung der zentralen Gasspezies in Biomasse-basierten Vergasungs- und -verbrennungsprozessen. Die dazu für jede Spezies selektierten Diodenlaser und neuartigen, weit abstimmbaren VCSEL (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) wurden präzise bezüglich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert.

Maßgebend war darüber hinaus die Bestimmung und Validierung neuer Spektralparameter wie Linienstärken, Selbst- und Fremdverbreiterungskoeffizienten, die eine genauere Konzentrationsmessung erlauben. Mittels der VCSEL-Spektrometer konnten für die H^{35}Cl R(3) ($2 \leftarrow 0$) und CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie für die Linienstärken und die Selbstverbreiterungen hohe Genauigkeiten mit relativen Unsicherheiten von maximal 0.9% erreicht werden. Des Weiteren beschreibt diese Arbeit erstmalig die Bestimmung der Fremdverbreiterungskoeffizienten mit H_2 , O_2 , CO_2 , He und N_2 für Druckwerte bis zu 1 MPa bei maximalen Unsicherheiten von 0.15%.

Der in situ Einsatz der Spektrometer erfolgte unter den Bedingungen einer Vergasung von biomassestämmigen Slurries im technischen Flugstromvergaser REGA am Karlsruher Institut für Technologie. Hierbei konnte die erste absolute Konzentrationsbestimmung von HCl in einer Vergasung mit einer optischen Auflösung (1σ) von $2.3 \cdot 10^{-4}$ und einer Nachweisgrenze von 13 ppm·m bei einer Zeitauflösung von nur 1 s realisiert werden. Weiterhin wurden die Gaskonzentrationen von CO und H_2O für Dynamikbereiche bis 1:100000 und Nachweisgrenzen bis 4 ppm·m bestimmt.

Die orts aufgelöste, quantitative Analyse aller zentraler Gasspezies (HCl , H_2O , CO , CH_4 und CO_2) wurde in einem Biomasseofen zur Verbrennung gepresster Hölzchen durchgeführt. Dabei wurden optische Auflösungen (1σ) von $7.3 \cdot 10^{-5}$ und Nachweisgrenzen bis 9 ppm·m bei einer Zeitauflösung von ebenfalls nur 1 s nachgewiesen.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit konnten somit erfolgreich umgesetzt werden und dadurch die Grundlage für dauerhaft einsetzbare Laserspektrometer für die selbstkalibrierende und absolute in situ Gasanalyse in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen sowie für weiterführende Forschungsarbeiten bspw. für die Anwendung in Hochdruckprozessen geschaffen werden.

Abstract

Biomass is used in combustion and gasification processes as sustainable basic material for the energy and raw material production as well as for heating purposes. For optimized process efficiency the detection of the gaseous main products is an important task that has to be performed with high precision.

Commonly used extractive gas analysis systems are rather difficult to apply in combustion and especially in gasification processes due to the soot and particle loaded process environments and condensation problems during the sampling. Here the technique of TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy) offers an absolute and sampling-free measurement with excellent selectivity, sensitivity and scalability. However there are deficits regarding suitable spectrometers for the process control and optimization of the mentioned processes.

The main objective of this work was the development of laser based spectrometers for the in situ detection of the most important gas species in biomass gasification- and combustion processes. Therefore diode lasers and recently developed VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) with a high modulation range were selected for each species and characterized precisely with respect to their optical and electronic properties.

Another important step was the determination and validation of new spectral data such as line strengths, self- and pressure-broadening coefficients which permit a more precise concentration measurement. Based on the VCSEL spectrometers for the analysis of the H^{35}Cl R(3) ($2 \leftarrow 0$) and the CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) absorption line it was possible to reach relative uncertainties of max. 0.9% for the determined values of the line strengths and the self-broadening coefficients. Furthermore the first study on the pressure broadening coefficients by H_2 , O_2 , CO_2 , He and N_2 for pressures up to 1 MPa and max. uncertainties of 0.15% are presented in this work.

The in situ application of the spectrometers was performed in the Research Entrained Flow Gasifier, REGA, at the Karlsruher Institut für Technologie during the gasification of biomass based slurries. Here, the first absolute concentration determination of HCl in a gasification process could be demonstrated with an optical resolution of $2.3 \cdot 10^{-4}$ (1σ) and a detection limit of 9 ppm·m for a time resolution of only 1 s. Furthermore the concentrations of CO and H_2O have been determined with dynamic ranges of 1:100000 and detection limits of up to 4 ppm·m.

The space-resolved, quantitative analysis of all important gas species (HCl , H_2O , CO, CH_4 and CO_2) was accomplished in a biomass oven for the combustion of pressed split logs. In doing so, optical resolutions (1σ) of $7.3 \cdot 10^{-5}$ and detection limits up to 9 ppm·m could be shown for time resolutions of only 1 s.

Thus, the objectives of this work could be achieved successfully and it was possible to establish a basis for the permanent application of laser based spectrometers for a self-calibrating and absolute in situ gas analysis in gasification and combustion processes and also for further research e.g. in high pressure processes.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie	5
2.1.1 Energieeigenwerte von Molekülen	5
2.1.2 Rotationsübergänge	6
2.1.3 Vibrationsübergänge	7
2.1.4 Elektronische Übergänge	8
2.1.5 Linienstärke und -formen	8
2.1.5.1 Linienstärke	8
2.1.5.2 Linienformen und Verbreiterungsmechanismen	9
2.1.6 Das Lambert-Beer-Gesetz	12
2.2 Diodenlaser und verwendete Lasertypen	14
2.2.1 Funktion der Diodenlaser	14
2.2.2 Verwendete Lasertypen	16
2.2.2.1 DFB-Diodenlaser	16
2.2.2.2 VCSEL	18
2.3 Die Methode der TDLAS	19
2.4 Kurze Einführung in die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	21
3 Linien Selektion und Lasercharakterisierung	23
3.1 Linien Selektion und Laserauswahl	23
3.1.1 Linien Selektion für HCl	24
3.1.2 Linien Selektion für H ₂ O	26
3.1.3 Linien Selektion für CO	28
3.1.4 Linien Selektion für CH ₄ und CO ₂	31
3.2 Lasercharakterisierung	33
3.2.1 VCSEL bei 1.74 µm für den HCl und H ₂ O Nachweis	33
3.2.2 DFB-Diodenlaser bei 2313 nm und VCSEL bei 2365 nm für den CO Nachweis	37
3.2.3 DFB-Diodenlaser bei 2004 nm für den CO ₂ Nachweis	39
4 Bestimmung von Spektralparametern	41
4.1 Spektralparameter für HCl	41
4.1.1 Experimentelle Rahmenbedingungen	42
4.1.2 Bestimmung der Linienstärke	44
4.1.3 Bestimmung der Selbstverbreiterung	48
4.1.4 Hochdruckfremdverbreiterung von HCl mit N ₂ , He und O ₂	50
4.2 Spektralparameter für CO	57
4.2.1 Experimentelle Rahmenbedingungen	58
4.2.2 Bestimmung der Linienstärke	59
4.2.3 Bestimmung der Selbstverbreiterung	61
4.2.4 Hochdruckfremdverbreiterung von CO mit H ₂ , O ₂ , CO ₂ und N ₂	62
4.3 Fazit der Messungen und Ausblick	68

5 In situ Messsysteme.....	71
5.1 Grundlagen der in situ TDLAS	71
5.1.1 Störungen der in situ Messstrecke.....	72
5.1.2 Das Lambert-Beer'sche Gesetz für die in situ Spektroskopie.....	72
5.2 Biomassevergasung	74
5.2.1 Experimentelle Rahmenbedingungen	75
5.2.2 In situ HCl Konzentrationsbestimmung	77
5.2.3 In situ H ₂ O Konzentrationsbestimmung.....	82
5.2.4 In situ CO Konzentrationsbestimmung	85
5.2.5 Übersicht der Ergebnisse.....	89
5.3 Biomasseverbrennung	90
5.3.1 Experimentelle Rahmenbedingungen	90
5.3.2 In situ HCl Konzentrationsbestimmung.....	93
5.3.3 In situ H ₂ O Konzentrationsbestimmung.....	96
5.3.4 In situ CO Konzentrationsbestimmung	97
5.3.5 In situ CO ₂ Konzentrationsbestimmung.....	103
5.3.6 In situ CH ₄ Konzentrationsbestimmung.....	105
5.3.7 Übersicht der Ergebnisse.....	108
5.4 Fazit der in situ Messungen und Ausblick.....	109
6 Zusammenfassung.....	113
7 Anhang	117
8 Literaturverzeichnis.....	121

1 Einleitung

„Erneuerbare Energien bergen ein enormes Potenzial für eine sichere und saubere Energieversorgung, für Klimaschutz und Zukunftsmärkte“. Dieses Zitat stammt aus einer Pressemitteilung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit vom Oktober 2010 [1]. Derzeit basiert die Energie- und Treibstoffversorgung jedoch noch zum größten Teil auf der Verwendung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas. Diese konventionellen Rohstoffe zur Erzeugung von Energie sind allerdings mit gravierenden Nachteilen verbunden: Die auf der Erde vorhandenen Ressourcen werden zunehmend knapper und die ausreichende Versorgung auf lange Sicht immer schwieriger und teurer.

Eine vielversprechende Alternative stellt die Verwendung erneuerbarer Rohstoffe als Basis für die Energie-, Wärme- und Treibstoffgewinnung dar. Die Erzeugung von Strom durch die Sonnenstrahlung mittels Photovoltaikanlagen, durch Windkraft in Windparks und mit Hilfe der Wasserkraft ist inzwischen weit verbreitet und liefert einen zunehmenden Anteil an der Gesamtversorgung. So betrug 2009 der Anteil der erneuerbaren Energie am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland bereits 10.3% [2].

Einen bedeutenden Platz innerhalb der erneuerbaren Rohstoffe nimmt die Biomasse ein. Hierbei handelt es sich im Grundsatz um gespeicherte Sonnenenergie in Form von Holz und Pflanzen oder Reststoffen wie z.B. Stroh oder Biomüll. Der entscheidende Vorteil der Biomassenutzung liegt in ihren unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten. Durch die Verbrennung fester, flüssiger oder gasförmiger Biomasse wird in entsprechenden Anlagen Strom erzeugt. Ein Beispiel hierfür sind die fast 5000 Biogasanlagen, die in Verbindung mit den angeschlossenen Blockheizkraftwerken eine Leistung von 1900 Megawatt produzieren können (Stand Ende 2009) [3].

Biomasse kann ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Wärmeversorgung dienen. Im großtechnischen Bereich geschieht dies meist in Verbindung mit den bereits genannten Blockheizkraftwerken. Als Wärmeenergie wird dabei nicht nur diejenige verwendet, die bei der eigentlichen Wärmeproduktion durch die Verbrennung entsteht, auch Abwärme kann für die Wärmeversorgung verwendet werden. Aufgrund der hohen Kosten für den Betrieb von Gas- und Ölheizungen steigt aber auch der Anteil der biomassebasierten Wärmeerzeugung in privaten Haushalten [4]. Hierbei wird hauptsächlich Holz als Brennstoff eingesetzt. Die Größe der Anlagen reicht von Kleinf Feuerungsanlagen in Form von Scheitholzhöfen zur Beheizung einzelner Wohnräume bis zu großen Holzpelletkesseln zur zentralen Wärmeversorgung.

Der Hauptvorteil der Biomasse ist jedoch, dass sie im Vergleich zur Sonnen-, Wind- und Wasserkraft auch zur Erzeugung chemischer Grundsubstanzen auf Kohlenstoffbasis verwendet werden kann. Das Alleinstellungsmerkmal der Biomasse als einzige regenerative Kohlenstoffquelle der Erde unterstreicht diesen Vorteil zusätzlich. Weitläufig bekannt ist z.B. die Verwendung von Biomasse als Kraftstoff für Automotoren in Form von Biodiesel. Als Ausgangsstoff dient hierfür aus Raps- oder Sojapflanzen gewonnenes Öl, welches durch chemische Prozesse in Biodiesel umgewandelt wird. Ein Vorteil dabei ist, dass eine ganze Reihe von Dieselfahrzeugen diesen Kraftstoff tanken kann, ohne zuvor umgerüstet werden zu müssen. Der große Nachteil dieser Kraftstoffe der so genannten ersten Generation stellt aber der spezielle Anbau der notwendigen, energiereichen Pflanzen dar. Da diese nicht als Nahrungsmittel verwendet werden, stehen die Anbauflächen in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion.

Mittels der Biokraftstoffe zweiter Generation soll dieser Nachteil behoben werden. Das Ziel ist die Herstellung synthetischer Kraftstoffe. Da hierfür nur Biomassereste verwendet werden, steht der Prozess nicht mit der Nahrungsmittelproduktion in

Konflikt. Zu diesem Zweck wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ein zweistufiges Verfahren (Bioliq) konzipiert, welches einerseits dem Problem des dezentralen Aufkommens der Restbiomasse entgegenwirkt und andererseits der wirtschaftlichen Verwertung in Großanlagen Rechnung trägt [5].

Die erste Stufe, die so genannte Schnellpyrolyse, dient dabei der Erzeugung eines fließfähigen Vorproduktes mit hoher Energiedichte. Dabei wird die gehäckselte Biomasse bei 500°C innerhalb von wenigen Sekunden zu heißen Pyrolysedämpfen und feinem Koks umgesetzt. Letzterer wird abgeschieden und die Dämpfe mittels Kühlung zu einem organischen und wässrigen Kondensat verflüssigt. Durch die charakteristisch hohen Kondensatausbeuten in der Schnellpyrolyse ist es möglich, den Pyrolysekoks mit den Pyrolysekondensaten zu einem pump- und lagerfähigen sowie gut zerstäubbaren Slurry zu vermischen. Die Energiedichte dieses Slurrys ist gegenüber dem Ausgangsmaterial um das mehr als 10-fache erhöht und stellt einen optimalen Eingangsstrom für die darauf folgende Vergasung dar. Von einer größeren Anzahl regional verteilter Anlagen kann der Slurry, z.B. per Bahntransport, zu einer zentralen Großanlage transportiert werden.

Kernprozess des Verfahrens ist die Slurry-Vergasung in einem Hochdruck-Flugstromvergaser, d. h. die Vergasung einer fließfähigen Suspension unter einem Druck, der oberhalb dem der nachfolgenden chemischen Synthesen liegt. Damit wird vor allem die aufwändige Kompression des Synthesegases auf die in der nachfolgenden Synthese notwendigen Drücke von bis zu 8 MPa vermieden. Die Temperaturen liegen während der Vergasung oberhalb von 1000°C. Insgesamt wird der Slurry so zu einem teerfreien und methanarmen Synthesegas umgesetzt [6]. Mit dem bereitgestellten Synthesegas kann anschließend an bekannte Prozesse zur Weiterverarbeitung etwa über eine Fischer-Tropsch-Synthese oder über den Weg der Methanolsynthese zur Treibstoffherzeugung angeknüpft werden [7,8] und [9]. Auch andere chemische Grundstoffe sowie Wärme und Strom können als Nebenprodukte erzeugt werden.

Trotz der vielen günstigen Voraussetzungen der Biomassenutzung in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen bleibt die genaue Analyse der beim Prozess entstehenden gasförmigen Hauptprodukte eine wichtige messtechnische Aufgabe. Vor allem bezüglich der spezifischen Besonderheiten der Prozesse, die z.B. durch den Einsatz des heterogenen und durchaus sehr verschiedenartigen Basismaterials Biomasse entlang der Reaktionskette bedingt sind. Besonders die Biomassenutzung in großtechnischen Anlagen setzt voraus, dass die spezifischen Probleme (dezentrales Aufkommen, d.h. hoher Transportkostenanteil und Flächenbedarf, Feststoffhandhabung, etc.) durch eine Verbesserung der Nutzungseffizienz größtenteils kompensiert werden. Die dafür erforderliche Prozessoptimierung wird bei der energetischen Verdichtung jedoch durch die hohe Variabilität der Biomasseeigenschaften beeinträchtigt.

Diese Probleme können durch eine geeignete Online-Prozesskontrolle der gasförmigen Produkte verringert oder ganz gelöst werden. Dies wird aber bis heute auch in den „klassischen“ Verbrennungsanlagen und in besonderem Maße in Vergasungsprozessen durch den schwerwiegenden Mangel an geeigneten Diagnosetechniken zur direkten Prozessüberwachung stark behindert.

Bisher wurden zur Gewinnung chemischer Informationen über den Prozess hauptsächlich auf Gasprobennahme basierende Diagnoseverfahren eingesetzt. Diese müssen das Rohgas zunächst extrahieren, über einen Staubfilter und eine Kühlfalle von Kondensaten, Wasser und Partikelzusätzen befreien und das gereinigte Gas abschließend dem eigentlichen Messgerät zuführen. Dieser komplizierte, mehrstufige Reinigungsprozess ist sehr kritisch, besitzt oft nur geringe Standzeiten und verursacht teils beträchtliche Kosten. Außerdem verlangsamt er das Messsignal oft so drastisch, dass es für viele regelungstechnische Anwendungen schwierig nutzbar wird. Zusätzlich kann es besonders bei heißen, reaktiven oder nur in Spuren vorkommenden Gasen

infolge chemischer Reaktionen oder Adsorption in der Probennahmeverrichtung zu großen systematischen Fehlern kommen. Mit steigenden Prozesstemperaturen bzw. -drücken und mit höher werdender Beladung der Reaktoratmosphäre mit Partikeln (Staub, Ruß) und kondensierbaren Stoffen (Wasser, Kohlenwasserstoffe) wird eine dauerhafte, konventionelle Probennahme schließlich meist gänzlich verhindert. Eine langfristige Überwachung oder gar Regelung und Optimierung dieser Prozesse, wie sie für die effiziente Biomassenutzung notwendig sind, werden damit praktisch nicht realisierbar.

Für die Prozesssteuerung und -überwachung ist daher eine robuste, schnelle, sensitive, selektive und vor allem probennahmefreie- und selbstkalibrierende Absolutbestimmung aller wichtigen Gasspezieskonzentrationen innerhalb des Prozesses notwendig. Die hochspezifische chemische Analyse von Prozessgasen ist aber auch eine wichtige messtechnische Aufgabe für viele andere industrielle Fertigungs- und Verarbeitungsprozesse und wird dort zur quantitativen Detektion wichtiger Prozessgase und zur Regelung bzw. Optimierung von Prozessparametern eingesetzt. Erforderliche Eigenschaften für eine solche in situ Diagnostik sind:

- Sensitivität, d.h. hohe Empfindlichkeit und kleine Nachweisgrenze
- Spezifität, d.h. geringe Querempfindlichkeit zu anderen Gasen
- Hohe Zeitauflösung
- Korrosionsunempfindlichkeit, berührungs- und probennahmefrei
- Kompaktheit und Effizienz

Somit besteht für eine effektive Prozesskontrolle die Aufgabe darin, eine probennahmefreie Messtechnik für die Anwendung in Hochtemperaturprozessen zu entwickeln. Diese muss eine in situ Bestimmung in kondensatbelasteten Prozessen mit hoher Zeitauflösung und gleichzeitig eine genaue, absolute Bestimmung der für eine Prozesscharakterisierung wichtigen Gasspezies in der komplexen Gasmatrix ermöglichen. Die wichtigsten Spezies in einem solchen Prozess sind Chlorwasserstoff (HCl), Wasserdampf (H₂O), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂). Diese Gase haben alle eine hohe Bedeutung als Prozessindikator hinsichtlich der Effizienz, der Umweltverträglichkeit oder der Lebensdauer der Vergasungs- und Verbrennungsanlagen.

Probennahmefreie, optische in situ Messtechniken für die chemische Gaszusammensetzung im Prozess bieten hier die Möglichkeit, die für die Prozessregelung fehlenden Daten zu bestimmen. Durch den Verzicht auf eine Probennahme sind sie nicht nur inhärent korrosionsfest, sondern potentiell auch schnell und verzögerungsfrei, was für die regelungstechnische Anwendung von großer Bedeutung ist. Absorptionsspektroskopische Methoden sind für die Überwachung großer Prozessvolumina, wie sie in technischen Anlagen verbreitet sind, von großem Interesse, da sie durch die räumliche, optische Integration auch bei inhomogenen Konzentrationsverteilungen wesentlich repräsentativere Messwerte liefern als extraktive Verfahren.

Ein Verfahren zeichnet sich bei den optischen Verfahren besonders aus: Die Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern, TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy) [10]. Die hohe spektrale Auflösung der Laser ermöglicht auch in komplexen Gasmischungen die maximal mögliche Selektivität. Die schnelle Abstimbarkeit der Diodenlaser erlaubt eine effiziente Korrektur von Störungen und eine hohe Zeitauflösung. Die vergleichsweise hohe spektrale Leistungsdichte und ein geeignetes Auswerteverfahren liefern die Grundlage, auch hohe optische Verluste entlang der in situ Messstrecke, wie sie durch die großen Wegstrecken und die hohe Belastung des Rohgases mit Staub, Ruß und Schlacke

verursacht werden, zu kompensieren, ohne z.B. durch Detektorrauschen in der Empfindlichkeit limitiert zu sein.

Hierbei sind Spektrometer auf Basis von Nahinfrarotlasern (1.3 - 2.8 μm) im Hinblick auf Industrietauglichkeit besonders hervorzuheben. Sie sind äußerst kompakt, robust, sehr effizient und langlebig, preisgünstig sowie ohne weitere Betriebsmittel bei Raumtemperatur einsetzbar. Darüber hinaus sind sie extrem schmalbandig (10^{-4}cm^{-1}), bei gleichzeitig relativ hohen Leistungen (bis zu 200 mW) und bieten daher eine gute Grundlage für Forschungsarbeiten zur Ermittlung von Gaskonzentrationen. Diese positiven Eigenschaften führen zu einer weiten Verbreitung der TDLAS in der Gasanalyse und im speziellen in industriellen Verbrennungsprozessen [11]. Die untersuchten Prozesse reichen von rostgefeuerten Müllkraftwerken [12], über Drehrohr gestützte Sondermüllfeuerungen [13] und technischen Flammen [14] bis hin zu Kohlekraftwerken [15] und Gaskraftwerken [16]. Selbst in dichten Wassersprays [17], in Staustahltriebwerken [18], in Zündungsexperimenten [19] und in Motoren [20] konnte dank dieser Sensortechnik eine berührungsfreie Gasanalyse demonstriert werden.

Ein großes Defizit und damit dringender Handlungsbedarf besteht jedoch bei der Gasanalyse in technischen Vergasungsprozessen und für die Emissionsuntersuchung in Kleinf Feuerungsanlagen. Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung von Laserspektrometern zur Konzentrationsbestimmung von Chlorwasserstoff (HCl), Wasserdampf (H_2O), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2), die für eine in situ Prozessgasanalyse in Biomasse-basierten Vergasungs- und Verbrennungsprozessen geeignet sind. Hierbei ist vor allem die Untersuchung der zu erwartenden Gasmatrix bei hoher Temperatur von Bedeutung. Ähnliches gilt auch für die Ermittlung spektraler Parameter der zu untersuchenden Absorptionslinien, die eine genauere Konzentrationsbestimmung ermöglichen. Letztlich sollte die Einsatztuglichkeit der entwickelten Spektrometer in einem Biomassevergasungs- und einem Biomasseverbrennungsprozess validiert werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

- In Kapitel 2 werden zunächst die zum Verständnis notwendigen Grundlagen der laserbasierten Absorptionsspektroskopie vermittelt. Zudem wird ein Einblick in die Funktion der verwendeten Diodenlaser und die Messmethode der TDLAS gegeben.
- Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Auswahl der für eine in situ Detektion in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen geeigneten Absorptionslinien. Danach erfolgt die Charakterisierung der auf Basis der Linienselektion ausgewählten Diodenlaser.
- Die Beschreibung der Messung spektraler Linienparametern erfolgt in Kapitel 4. Dabei wird auf die Bestimmung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung sowie auf die Bestimmung neuer Fremdverbreiterungskoeffizienten für HCl und CO bei erhöhtem Druck eingegangen.
- In Kapitel 5 wird zu Anfang das Prinzip der in situ Laserspektroskopie erklärt. Daraufhin erfolgt die Beschreibung der teilweise zum ersten Mal durchgeführten, laserbasierten Konzentrationsmessungen von HCl, H_2O , CO, CO_2 und CH_4 in einem Vergasungs- und Verbrennungsprozess.
- Abschließend werden in Kapitel 6 die in der vorliegenden Arbeit erreichten Ergebnisse zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen behandelt, welche Voraussetzung für die Bestimmung von spektralen Parametern sowie für die selbstkalibrierende Absolutbestimmung von Gaskonzentrationen mittels der TDLAS sind. Hierbei werden die verschiedenen molekularen Anregungszustände und das Zustandekommen von Linienstärken und -formen sowie deren Verbreiterungsmechanismen erläutert. Weiterhin wird auf das Lambert-Beer'sche Gesetz eingegangen, welches die Basis für die Konzentrationsbestimmung darstellt. Danach folgt eine Einführung in die Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diodenlaser und insbesondere in die des DFB-Diodenlasers und des VCSEL. Anschließend wird kurz auf die Funktionsweise und die Besonderheiten der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie eingegangen.

2.1 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

Das Prinzip der Absorptionsspektroskopie beruht auf der Messung der wellenlängenabhängigen Intensitätsabschwächung von Licht nach Durchquerung einer Gasprobe. Die Absorptionslinien resultieren aus der Absorption von Lichtquanten der Energie $h\nu$ durch bestimmte Moleküle oder Atome und führen zu einer Änderung der Energie des Absorbers, d.h. einem Übergang von einem Zustand des Energieniveaus E_i in einen Zustand des Niveaus E_j . Dabei dürfen die Elektronen nach den Regeln der Quantenmechanik nur diskrete Energieniveaus besetzen. Die innere Energie eines Moleküls verteilt sich somit auf die diskreten elektronischen Freiheitsgrade sowie die die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade. Durch die sich hieraus ergebende Vielzahl möglicher Übergänge gibt es für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum von Absorptionslinien.

Eine Absorptionslinie stellt also eine physikalische Messgröße dar, welche von den makroskopischen Größen Druck, Temperatur und Absorberkonzentration abhängig ist. Daher lässt sich durch das Lambert-Beer'sche Gesetz aus der Stärke der Absorption die Teilchenzahldichte bzw. die Konzentration des nachzuweisenden Absorbers bestimmen. Dies wird im Folgenden näher erklärt.

2.1.1 Energieeigenwerte von Molekülen

Zur Berechnung der Energieeigenwerte der Rotationsübergänge aus der Schrödingergleichung wird das Koordinatensystem auf die Hauptträgheitsachsen des Moleküls ausgerichtet. Hieraus folgt für die Energie eines Rotationsüberganges:

$$(2.1) \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dabei ist \hat{H} der Hamilton-Operator, Ψ die Gesamtwellenfunktion und E die Gesamtenergie. Die Gesamtwellenfunktion kann im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung in die Beiträge von Kern und Elektronenbewegung separiert werden und der Anteil von Rotation und Schwingung kann in erster Näherung ebenfalls separiert werden. Für eine tiefergehende Erläuterung sei hierbei auf die Literatur verwiesen [21,22]:

$$(2.2) \quad (\hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}) \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} = (E_{el} + E_{vib} + E_{rot}) \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot}$$

Für die Lage der Energieniveaus gilt $E_{Rot} < E_{Vib} < E_{El}$. Die Energie reiner Rotations-Übergänge liegt typischerweise im Mikrowellenbereich von $1 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Rotations-Schwingungsübergänge liegen im mittleren Infrarot- (MIR) und Nahinfrarotbereich (NIR) von $500 - 5000 \text{ cm}^{-1}$, während sich elektronische Übergänge im visuellen (VIS) und ultravioletten (UV) Bereich von $12000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ befinden. Während eine reine Rotations-Anregung möglich ist, tritt bei der Schwingungsanregung und der elektronischen Anregung aufgrund quantenmechanischer Auswahlregeln immer eine Rotations- bzw. Rotations- und Schwingungs-Substruktur auf.

2.1.2 Rotationsübergänge

Zur Berechnung der Energieeigenwerte der Rotationsübergänge aus der Schrödingergleichung wird das Koordinatensystem auf die Hauptträgheitsachsen des Moleküls ausgerichtet. Hieraus folgt für die Energie eines Rotationsüberganges:

$$(2.3) \quad E_{rot} = \frac{L_x^2}{2\theta_x} + \frac{L_y^2}{2\theta_y} + \frac{L_z^2}{2\theta_z}$$

Dabei sind $\theta_{x,y,z}$ die Hauptträgheitsmomente und $L_{x,y,z}$ die quantisierten Drehimpulse. Da es keine allgemeine Lösung der Schrödingergleichung für unsymmetrische Moleküle gibt, werden im Folgenden nur symmetrische, kreiselförmige Moleküle betrachtet, bei denen aus Symmetriegründen zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind (z.B. $\theta_y = \theta_z$). Damit liefert die Lösung der Schrödingergleichung quantisierte Gesamtdrehimpulse, die sich durch den Drehimpulsbetrag und eine Komponente darstellen lassen:

$$(2.4) \quad |L| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Drehimpulsquantenzahl } J = 0, 1, 2, \dots$$

Wenn beispielsweise $\theta_y = \theta_z$ ist, zeigt die x-Achse in Vorzugsrichtung und es ergibt sich die x-Komponente des Drehimpulses als Projektion $L_x = K\hbar$, wobei die Quantenzahl K die Werte $-J, -J+1, \dots, J$ annehmen kann. Werden nun die Rotationskonstanten

$$(2.5) \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c \theta_x}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \theta_y}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c \theta_z}$$

eingeführt, resultiert daraus für die Rotationsenergie-Eigenwerte:

$$(2.6) \quad E_{rot} = BhcJ(J+1) + (A-B)hcK^2$$

Da die Quantenzahl K quadratisch eingeht, sind die Rotationseigenzustände für $K \neq 0$ zweifach entartet. Entgegengesetzte Vorzeichen von K entsprechen dabei unterschiedlichen Drehrichtungen. Für lineare Moleküle (z.B. CO und HCl) mit der x -Achse als Symmetrieachse, also $\theta_y = \theta_z$, ist aufgrund der geringen Trägheitsmoments θ_x die Rotationskonstante A sehr groß - im Allgemeinen größer als die Bindungsenergie - weshalb diese Rotation nicht vorkommt. Mit den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 1$ lässt sich das Rotationsspektrum aus Gleichung (2.6) berechnen.

Die bisherigen Überlegungen gelten allerdings nur für den starren Rotator. Wird noch die Zentrifugaldehnung berücksichtigt, so spalten sich die Zustände weiter nach der Quantenzahl K auf, da nun auch in K lineare Terme auftreten. Dadurch wird das Rotationsspektrum entsprechend komplexer.

2.1.3 Vibrationsübergänge

Analog zur klassischen Mechanik kann die Relativbewegung der Atomkerne zueinander durch eine lineare Superposition der möglichen Normalschwingungen beschrieben werden. Quantenmechanisch kommt dies einer Separation des Hamilton-Operators gleich. Die Anzahl der Normalschwingungen f für ein N -atomiges Molekül ergibt sich aus der Zahl der $3N$ Freiheitsgrade, die nach Berücksichtigung anderer Bewegungen noch zur Verfügung stehen. Dies sind drei Translationsfreiheitsgrade und drei Freiheitsgrade der Rotation bzw. zwei bei linearen Molekülen. Es gibt folglich $f = 3N - 6$, für lineare Moleküle entsprechend $f = 3N - 5$ Normalschwingungen. Unter Verwendung eines näherungsweise harmonischen Potentials lauten die Energieeigenwerte der Normalschwingungen:

$$(2.7) \quad E_{vib}(v_1, \dots, v_f) = hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu}_i \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

Dabei ist $\tilde{\nu}$ die Schwingungskonstante in Wellenzahlen, die der klassischen Schwingungskonstante $\omega = \sqrt{k/m} = 2\pi\tilde{\nu}/c$ entspricht, und $v_i = 1, 2, \dots$ sind die Schwingungsquantenzahlen. Die Näherung mit einem harmonischen Potential ist aber nur für sehr kleine Auslenkungen vom Gleichgewichtszustand erlaubt. Ein anharmonisches Potential erfordert für die Lösung der Schrödingergleichung eine Potenzreihenentwicklung. Damit ergeben sich die Vibrationseigenwerte als Reihenentwicklung der Schwingungsquantenzahlen:

$$(2.8) \quad E_{vib}(v_1, \dots, v_f) = hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu}_i \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + hc \sum_{i,j=1}^f \chi_{ij} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

Die anharmonischen Beiträge sind meistens recht klein und liegen typischerweise im Prozentbereich. Während beim harmonischen Oszillator die Auswahlregeln nur Übergänge erlauben, bei denen sich die Vibrationsquantenzahl v um ± 1 ändert, können beim anharmonischen Oszillator auch Obertöne mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ angeregt werden, wobei sich die Intensitäten etwa wie $v : \chi : \chi^2$ verhalten. Die Abweichung vom harmonischen Potential hat aber auch zur Folge, dass bei 3- und mehratomigen Molekülen (z.B. H_2O) so genannte Kombinationsschwingungen, z.B. $v_1 + v_2$ oder $v_1 - v_2$ auftreten. Diese Obertonanregungen und Kombinationsübergänge sind für die

Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern von großer Bedeutung, da viele der Übergänge im zugänglichen Spektralbereich dieser Laser liegen. Die Grundschwingungsübergänge können, da sie weiter im infraroten Bereich liegen, beispielsweise mit Quantenkaskadenlasern oder auch mit DFB-Diodenlasern, und VCSEL jenseits der 2.6 μm erreicht werden.

2.1.4 Elektronische Übergänge

Da elektronische Übergänge im Rahmen dieser Arbeit nicht von Relevanz sind, wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben. Aufgrund der Tatsache, dass die Energiebeträge aus Bahnbewegung und Eigendrehimpuls der Elektronen in der gleichen Größenordnung liegen, kann die Schrödingergleichung in diesem Fall nicht durch Separation gelöst werden und es muss auf Näherungslösungen zurückgegriffen werden. Die inneren Orbitale sind nach der Hund'schen Regel mit Elektronen aufgefüllt, deren Drehimpulse sich gegenseitig kompensieren. Der Gesamtdrehimpuls setzt sich aus der Kopplung der Einzeldrehimpulse der Valenzelektronen zusammen. Eine Beschreibung der elektronischen Zustände von Molekülen erfolgt mittels Termsymbolen, die Auskunft über Gesamtdrehimpuls, Spinzustand und Symmetrieeigenschaften geben. Für elektronische Übergänge gelten ähnlich wie im Fall von Rotation und Schwingung Auswahlregeln. Da sich bei einem elektronischen Übergang das Kernpotential ändert, verschieben sich auch die Schwingungs- und Rotations-Energieeigenwerte entsprechend.

2.1.5 Linienstärke und -formen

2.1.5.1 Linienstärke

Die Stärke eines molekularen Übergangs kann anhand der Thermodynamik und der Quantenmechanik erklärt werden. Beiträge zu dieser temperaturabhängigen Linienstärke $S(T)$ liefern zum einen die Besetzungswahrscheinlichkeiten des Ausgangs- und Endniveaus des Übergangs und zum anderen die Wahrscheinlichkeit für den Absorptionsvorgang selbst. Die Boltzmannverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit $p(E_i)$ an, ein Molekül, welches sich im Gleichgewicht mit einem Energiereservoir der Temperatur T befindet, im Energiezustand E_i anzutreffen:

$$(2.9) \quad p(E_i) = g_i \cdot \frac{e^{-\frac{E_i}{k \cdot T}}}{Q(T)}$$

Dabei ist g_i der Entartungsfaktor des Zustandes, k die Boltzmann-Konstante und $Q(T)$ die Zustandssumme. Diese stellt ein Maß dar für ein Molekül bei der Temperatur T zugänglichen Zustände und wird folgendermaßen berechnet:

$$(2.10) \quad Q(T) = \sum g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k \cdot T}}$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Absorptionsübergang kann für einfache Moleküle mittels der Quantenmechanik berechnet werden. Dabei wird das Übergangsmatrixelement $|R_{ij}|^2$ durch die Auswahlregeln bestimmt. Damit kann die temperaturabhängige Linienstärke $S(T)$ durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$(2.11) \quad S(T) = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc} \nu_{ij} \frac{1}{g_i} e^{-\frac{E_i}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu_{ji}}{kT}}) |R_{ij}|^2 \frac{1}{Q(T)}$$

Dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, c die Lichtgeschwindigkeit und ν_{ij} die Übergangsfrequenz in Wellenzahlen. Eine Umrechnung einer bekannten Linienstärke $S(T_{\text{ref}})$ bei der Referenztemperatur T_{ref} auf die Linienstärke $S(T)$ bei einer beliebigen Temperatur T kann bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit, der Zustandssumme $Q(T)$ und der Lage des Ausgangsenergieniveaus E_i folgendermaßen durchgeführt werden:

$$(2.12) \quad S(T) = S(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} e^{-\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT_{\text{ref}}}}}$$

Hierbei kann der letzte Quotient für die in dieser Arbeit betrachteten Übergänge vernachlässigt werden [23].

2.1.5.2 Linienformen und Verbreiterungsmechanismen

Die bisherige mikroskopische Beschreibung gibt das Verhalten ruhender, isolierter Absorber wieder. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung findet ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus nicht bei einer monochromatischen Frequenz statt, sondern weist eine Frequenzverteilung auf. Diese Frequenzverteilung der Strahlungsintensität tritt um die Mittenfrequenz ν_0 des Übergangs auf. Die Beschreibung dieser Frequenzverteilung erfolgt durch die auf die Einheitsfläche normierte Formfunktion $g(\nu - \nu_0)$:

$$(2.13) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu - \nu_0) d\nu = 1$$

Diese ist abhängig von der Linienbreite, welche durch die Gastemperatur, den Partialdruck und den Stoßpartner bestimmt wird. Dabei wird prinzipiell zwischen homogenen und inhomogenen Effekten unterschieden. Während homogene Effekte sich auf alle Absorber in gleicher Weise auswirken, beeinflussen inhomogene Effekte nur Absorber mit bestimmten Eigenschaften wie beispielsweise einer bestimmten Temperatur.

Natürliche Linienbreite

Die endliche Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes bei einem Molekül ist über die Heisenberg'sche Unschärferelation mit der Energie- bzw. Frequenzunschärfe verknüpft:

$$(2.14) \quad \Delta E_\tau = h \Delta \nu \tau \geq \frac{\hbar}{2}$$

Klassisch betrachtet, entspricht dies der exponentiellen Abnahme der Schwingungsamplitude eines elektromagnetischen Feldes mit der Abklingzeit τ . Eine Fouriertransformation führt auf die Linienform im Frequenzraum und wird durch eine Lorentz-Funktion $g_L(\nu)$ wiedergegeben:

$$(2.15) \quad g_L(\nu) = \frac{\Delta \nu}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta \nu^2}$$

Die Halbwertsbreite $\Delta \nu = \gamma_{\text{nat}}$ (engl. HWHM, Half Width Half Maximum) wird dabei als natürliche Linienbreite bezeichnet. Sie liegt typischerweise in der Größenordnung von 100 Hz. Diese außerordentlich schmalen Linien lassen sich im Allgemeinen nicht direkt beobachten, da sie durch Verbreiterungseffekte, die erheblich größere Linienbreiten verursachen, überdeckt werden.

Dopplerverbreiterung

Die Moleküle eines Gases bewegen sich in Abhängigkeit von der Temperatur mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Beobachter. Daher erfährt das absorbierte Licht aufgrund des Dopplereffekts im Laborsystem eine Frequenzverschiebung. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle wird durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung wiedergegeben, welche sich über den linear genäherten Dopplereffekt direkt in der Form der Absorptionslinie widerspiegelt und zu einer Verbreiterung führt. Die Beschreibung der Linienform erfolgt durch ein Gauß-Profil:

$$(2.16) \quad g_D(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D^2}}$$

Dabei hängt die Dopplerbreite γ_D nur von der Temperatur T und der Molekülmasse m ab:

$$(2.17) \quad \gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 k T \ln 2}{m}}$$

Bei Raumtemperatur liegt die Dopplerbreite der Absorptionslinien im nahen Infrarot für leichte Moleküle typischerweise in der Größenordnung von einigen 100 MHz, und übersteigt damit die natürliche Linienbreite um mehrere Größenordnungen.

Druckverbreiterung

Die Lebensdauer von Molekülzuständen wird durch Stöße verkürzt, was sich in einer Linienverbreiterung äußert. Höhere Druckwerte bewirken eine Zunahme der Stoßrate, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, die Lichtabsorption durch Stöße der Moleküle untereinander zu stören. Die Druckverbreiterung wird daher auch oft als Stoßverbreiterung bezeichnet. Dabei wird in Stöße zwischen gleichen Molekülen (Selbstverbreiterung) und Stöße mit Fremdmolekülen (Fremdverbreiterung) unterschieden. Die resultierende Linienform kann durch ein Lorentz-Profil mit der Breite γ_C wiedergegeben werden:

$$(2.18) \quad \gamma_C = \gamma_C^0 \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^s = \gamma_{\text{Selbst}}^0 p \left(\frac{T_0}{T} \right)^s$$

Dabei ist γ_C^0 die Linienbreite bei Standarddruck p_0 und Standardtemperatur T_0 . Der Temperaturexponent s lässt sich aus der kinetischen Gastheorie zu $s = 0.5$ herleiten. Im Allgemeinen werden aber Abweichungen beobachtet, die auf die Art und Reichweite der Molekülwechselwirkung und quantenmechanischen Zustände der Stoßpartner zurückgeführt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $s = 0.5$ in allen gezeigten Berechnungen verwendet. γ_C^0 und p_0 können zum Selbstverbreiterungskoeffizienten γ_{Selbst}^0 zusammengefasst werden. Die Linienbreite hängt dabei nur von der Temperatur T und dem Druck p ab. Stöße mit vorhandenen Fremdmolekülen wirken sich in analoger Weise aus und die resultierende Linienbreite wird durch die Summe der Selbstverbreiterung und der Fremdverbreiterung der jeweiligen Stoßpartner beschrieben:

$$(2.19) \quad \gamma_C = \gamma_{\text{Selbst}}^0 p_{\text{Selbst}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^s + \sum_x \gamma_x^0 p_x \left(\frac{T_0}{T} \right)^s$$

Dabei steht x für die jeweiligen Fremdmoleküle und γ_x^0 für die zugehörigen Fremdverbreiterungskoeffizienten. Im NIR-Bereich dominiert bei Raumtemperatur die Druckverbreiterung für Übergänge leichter Moleküle. Werden Vergasungs- und Verbrennungsprozesse betrachtet, so tragen bei Atmosphärendruck Druck- und Dopplerverbreiterung gleichermaßen zur Gesamtverbreiterung bei. Dies führt dazu, dass die beiden Verbreiterungsmechanismen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können und es resultiert somit eine gemischte Linienform, die durch ein Voigt-Profil beschrieben werden kann.

Das Voigt-Profil

Das tatsächlich gemessene, gemischte Linienprofil setzt sich aus den jeweiligen Anteilen der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen zusammen. Je nach Messbedingungen dominieren die verschiedenen Verbreiterungsmechanismen. Da die

natürliche Linienbreite aufgrund der anderen Effekte um ein Vielfaches kleiner als die resultierenden Linienbreiten ist, kann sie im Allgemeinen vernachlässigt werden. Das Gesamtprofil kann durch ein Voigt-Profil $g_v(v)$ beschrieben werden, welches eine Faltung des Gauß-Profiles aufgrund der Dopplerverbreiterung und des Lorentz-Profiles aufgrund der Stoßverbreiterung darstellt:

$$(2.20) \quad g_v(v) = \int g_L(v) \cdot g_G(v - v') dv'$$

Dieses Faltungsintegral ist analytisch nicht lösbar und es muss auf numerische Näherungen der Voigt-Funktion zurückgegriffen werden, für die sich in der Literatur verschiedene Berechnungen finden lassen [24-26]. Eine geschlossene, analytische Näherung der Voigt-Funktion, welche auch zur Simulation von Spektren und als Modellfunktion zur Datenauswertung in dieser Arbeit verwendet wurde, ist erstmals 1968 von E.E. Whiting angegeben worden [27]. Eine schnelle Berechnung der Voigt-Breite γ_v erlaubt z.B. die Näherungsformel von Olivero und Longbothum [28]:

$$(2.21) \quad \gamma_v = 0.5346 \gamma_L + \sqrt{0.2166 \gamma_L^2 + \gamma_D^2}$$

2.1.6 Das Lambert-Beer-Gesetz

Bei der Absorptionsspektroskopie wird die speziesspezifische Lichtschwächung durch Moleküle oder Atome in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht. Die Basis dafür bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz, welches eine Vereinigung des Bouguer-Lambert'schen und des Beer'schen Gesetzes ist. Ersteres formuliert die Schwächung der Strahlungsintensität mit der Weglänge beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz, letzteres den Zusammenhang der Intensitätsschwächung mit der Teilchenzahldichte der absorbierenden Substanz. Die differentielle Abnahme der Lichtintensität $I(x)$ mit dem zurückgelegten Weg x ist dabei proportional zur Intensität selbst:

$$(2.22) \quad \frac{dI(x)}{dx} = -\varepsilon(\lambda) \cdot I(x)$$

Hierbei wird die Proportionalitätskonstante ε als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes, das die Lichtintensität nach Durchqueren durch ein Medium der Länge L mit der Ausgangsintensität I_0 beschreibt:

$$(2.23) \quad I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\lambda)L}$$

Eine wichtige hieraus ableitbare Größe ist die Optische Dichte OD:

$$(2.24) \quad OD = -\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon(\lambda)L$$

Aus dem Verhältnis von detektierter Intensität I zur Ausgangsintensität I_0 ergibt sich die Transmission T bzw. die Absorption A :

$$(2.25) \quad T = \frac{I}{I_0} \quad \text{und} \quad A = 1 - T$$

Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ erfolgt aus der Absorberzahl pro Volumeneinheit n und dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$, welcher durch das Produkt von Linienstärke $S(T)$ und Formfunktion $g(\nu-\nu_0)$ beschrieben ist. Da die Formfunktion nur die Form der Linie wiedergeben soll, muss sie auf eine Fläche mit dem Wert 1 normiert sein. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.23) das Lambert-Beer'sche Gesetz für einen molekularen Übergang zu:

$$(2.26) \quad I(\nu, t) = I_0(\nu, t) \cdot e^{-g(\nu-\nu_0)S(T)nL}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass eine einfache Detektion der transmittierten Lichtleistung bei in situ Messungen keine absorptionsspektroskopische Konzentrationsbestimmung der Gasmoleküle zulässt. Es muss das Profil der Absorptionslinie mittels Modulation der Laserfrequenz ν abgetastet werden. Die Integration über die Zeit liefert die Linienfläche, die wiederum proportional zur Absorberzahldichte n ist:

$$(2.27) \quad n = -\frac{1}{S(T) \cdot L} \int \ln \frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t)} dt$$

Die Integration muss für die praktische Anwendbarkeit allerdings in der Wellenzahlbasis durchgeführt werden, da die Wellenlängenänderung in der Regel nicht linear mit der Zeit einhergeht. Dieses Verhalten und vor allem dessen Bestimmung wird im Abschnitt über die Charakterisierung der verwendeten Laser nochmals genauer erläutert und geht als zeitabhängiger Faktor in das Lambert-Beer'sche Gesetz ein:

$$(2.28) \quad n = -\frac{1}{S(T) \cdot L} \int \ln \frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t)} \frac{\partial \nu}{\partial t} d\nu$$

Damit kann mit dem idealen Gasgesetz und bei Kenntnis der experimentellen Rahmenbedingungen (Gesamtdruck p_0 , Gastemperatur T , Absorptionsstrecke L) sowie der Linienstärke $S(T)$ der Volumenanteil c eines Absorbers selbstkalibrierend ermittelt werden:

$$(2.29) \quad c = \frac{n k T}{p_0}$$

2.2 Diodenlaser und verwendete Lasertypen

Albert Einstein schuf bereits im Jahr 1917 in seinen Arbeiten über induzierte Emission die theoretische Grundlage für das Prinzip des Lasers [29]. Die ersten konkreten Vorschläge für den Bau eines Diodenlasers wurden 1959 von Basov gemacht [30]. Nach der Vorstellung der ersten Laser durch Maimann und Javan dauerte es nur zwei Jahre, bis 1962 die ersten Diodenlaser verwirklicht wurden [31,32]. Diese kryogenen, stromgepulsten Diodenlaser aus Galliumarsenid (GaAs) wurden von drei Gruppen unabhängig entwickelt (General Electric Research, IBM Yorktown Heights und MIT Lincoln Laboratories) [33]. Ein Jahr später folgten dann die ersten Bleisalzlaser, welche im mittleren Infrarot emittieren und ebenfalls kryogene Bedingungen erforderten [34]. Ab 1970 wurden die ersten III-IV-Diodenlaser im NIR für den Betrieb bei Raumtemperatur durch die Bell Laboratories und russische Gruppen vorgestellt [35]. Immer breitere Einsatzgebiete fanden die NIR-Diodenlaser im Zuge des rasanten Aufschwungs der Halbleiter- und Informationstechnologie ab 1980. Heutzutage wird ein Großteil der Halbleiterlaser aus n- und p-dotierten Schichten der verschiedensten Materialien konstruiert. Dank des Fortschritts in Forschung und Entwicklung der letzten Jahre wurden immer komplexere Gitterstrukturen wie AlGaAs, InGaAs, GaAlAs und GaAlAsP erzeugt. Dies führte dazu, dass heute extrem zuverlässige Diodenlaser für den VIS und NIR Bereich, die bei Raumtemperatur betrieben werden können, kommerziell erhältlich sind. NIR-Diodenlaser sind mittlerweile in einem weiten Spektralbereich von etwa 0.4 bis 2.8 μm verfügbar und weisen einen hohen Entwicklungsstandard auf [36,37]. Vorteile dieser Laser sind eine hohe Effizienz mit Wirkungsgraden (Verhältnis aus Laserausgangsleistung zu Pumpleistung) von bis zu 50%, schnelle Modulierbarkeit, lange Lebensdauer und moderate Preise aufgrund der kostengünstigen Massenproduktion für den Telekommunikationsbereich. Die Abstimmcharakteristik und hohe spektrale Güte der Diodenlaser machen diese zu idealen Lichtquellen für die NIR-Absorptionsspektroskopie.

2.2.1 Funktion der Diodenlaser

Die Funktion eines LASER (engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) basiert auf der stimulierten Emission eines quantenmechanischen Systems, das sich in einem angeregten Zustand befindet [38]. Dabei wird durch einen Pump-Mechanismus eine Besetzungsinversion zwischen zwei Energieniveaus erzeugt. In einem Festkörper entstehen durch die Kombination vieler Atomorbitale zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen kontinuierliche Energieverteilungen in endlich breiten Bändern. Das oberste mit Elektronen gefüllte Band stellt das Valenzband und das unterste leere Band das Leitungsband dar. Zwischen diesen beiden Bändern findet der Energieübergang in einem Halbleiterlaser statt. Das Fermi-Niveau ist dabei das oberste mit einem Elektron besetzte Niveau. Da bei einem Halbleiter die Energielücke zwischen dem mit Elektronen gefüllten Valenzband und dem leeren Leitungsband sehr schmal ist, können einige Elektronen beispielsweise durch thermische Anregung in das Leitungsband gelangen. Die Breite der Energielücke kann dabei durch die Dotierung des Halbleiters beeinflusst werden.

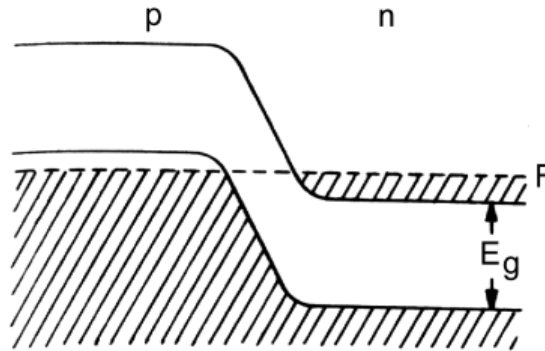


Abbildung 2.1: Veranschaulichung der Lage der Energiebänder und des Fermi-Niveaus F an einem p-n-Übergang ohne angelegte Spannung [35].

Werden nun ein p-dotierter und ein n-dotierter Halbleiter in Kontakt gebracht, so können Elektronen aus dem Leitungsband des n-dotierten Bereichs in das des p-dotierten Bereichs diffundieren und Ladungslöcher aus dem Valenzband des p-dotierten Bereichs in die umgekehrte Richtung. Die Diffusion dieser freien Ladungsträger findet solange statt, bis eine Gleichgewichtsverteilung zwischen den beiden ursprünglichen Fermi-Niveaus vorliegt (Abbildung 2.1). Dabei kommt es durch den entstehenden Ladungsüberschuss zur Ausbildung eines Potentialgefälles, das den Unterschied der beiden Fermi-Niveaus ausgleicht.

Die zur Besetzungsinversion in Halbleitern erforderliche Anregung kann durch optisches Pumpen, durch Elektronenbeschuss oder durch Injektion von Minoritätsladungsträgern über einen p-n-Übergang erfolgen. Da die Ladungsträger der Potentialdifferenz folgen, liegen in diesem Bereich Löcher und Elektronen vor. Es kommt zur Rekombination von freien Elektronen mit Löchern, wobei die freiwerdende Energie in Form von Licht abgegeben wird. Die Energie der abgestrahlten Lichtquanten entspricht dabei dem Bandabstand (Abbildung 2.2).

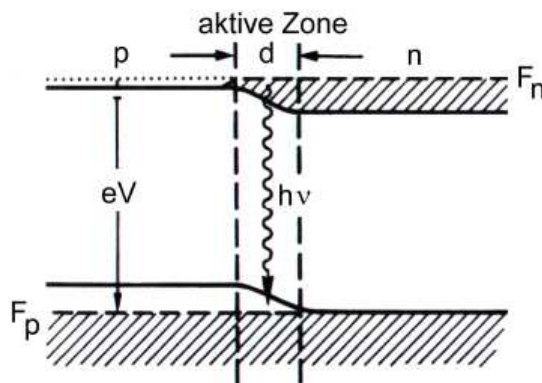


Abbildung 2.2: Lage der Energiebänder und der Fermi-Niveaus F_p und F_n eines p-n-Übergangs bei einer anliegenden Spannung U in Durchlassrichtung [35].

Voraussetzung für das Einsetzen der Lasertätigkeit ist die freie Beweglichkeit des erzeugten Lichts in einem Resonator. Im Fall eines Fabry-Perot-Resonators sind dies zwei gegenüberliegende planparallele Endflächen eines Kristalls. Aufgrund des hohen Brechungsindexsprungs zwischen Halbleiterkristall und Luft kommt es an den Endflächen zur teilweisen Reflexion. Dieser einfache Aufbau eines Diodenlasers führt allerdings zu einer sehr hohen Schwellstromdichte, weshalb ein Betrieb nur bei ausreichend tiefen Temperaturen möglich ist.

Bei den üblicherweise verwendeten gain-geführten Diodenlasern werden die III-IV-Schichten in Sandwichbauweise angeordnet, was zu einer Unterdrückung der Ladungsträgerdiffusion zwischen den p-n-Übergängen führt. Durch das über die Sandwichstruktur erzeugte Brechungsindexprofil bildet sich eine Lichtwellenleiterstruktur aus, die eine Ausdehnung des Lichtfeldes unterdrückt. Dies führt zu einer Einengung der aktiven Zone in Stromflussrichtung und damit zu einer Herabsetzung der Schwellstromstärke um zwei Größenordnungen. Wird die obere Kontaktelektrode auf einen schmalen Streifen begrenzt, ergibt sich eine Begrenzung der aktiven Flächen in den Richtungen senkrecht zur Stromflussrichtung, was durch die seitliche Führung des Pumpstromes allerdings eine nur wenig effiziente Laseremissionsleistung mit sich bringt.

Eine Effizienzverbesserung lässt sich über die index-geführten Diodenlaser erreichen. Dabei wird mittels eines weiteren Epitaxieschrittes neben dem Laserkanal jeweils eine Diode aus Fremdmaterial aufgebracht, wodurch der Pumpstrom gezwungen ist, durch die aktive Zone hindurch zu fließen. Dieses Verfahren ermöglicht äußerst niedrige Schwellströme im Mikroamperebereich [39].

Die spektrale Lage der Emissionswellenlänge eines Diodenlasers kann durch mehrere Faktoren beeinflusst werden [23]. Durch die Wahl einer geeigneten Halbleiterzusammensetzung wird die Lage des Verstärkungsprofils bestimmt, wodurch die Emissionswellenlänge vorgegeben wird. Experimentell kann die Emissionswellenlänge über die Temperatur und den Betriebsstrom des Lasers bestimmt werden. Durch die Erhöhung der Temperatur ändert sich die Ausdehnung des Resonators. Es kommt zu einer Verschiebung des Brechungsindex des Halbleitermaterials und es steht zusätzliche Anregungsenergie zur Verfügung. Die Änderung des Betriebsstroms bewirkt aufgrund ohmscher Verluste Temperaturänderungen im Material und ermöglicht eine schnelle Abstimmung der Emissionswellenlänge. Darüber hinaus kann bei hybriden Systemen das Modenspektrum und damit die Emissionswellenlänge mittels mechanischer Änderung der Resonatorlänge durch externe, dispersive optische Elemente verschoben werden.

2.2.2 Verwendete Lasertypen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Diodenlaser lassen sich bezüglich der Orientierung der Resonatorachse zum p-n-Übergang in zwei Typen gliedern. Dies sind der DFB-Diodenlaser und der VCSEL, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

2.2.2.1 DFB-Diodenlaser

Bei den so genannten kantenemittierenden Laserdioden liegt die Resonatorachse in der p-n-Ebene. Den einfachsten Fall eines Kantenemitters stellt ein quaderförmiger Halbleiterkristall dar. Der Brechungsindex und die Leitfähigkeit des Materials erhalten durch Dotierung eine Schichtstruktur, zu deren senkrechter Ebene elektrisch gepumpt wird. Das Licht wird wiederum senkrecht zur Pumprichtung emittiert. Durch diese Bauweise werden Ladungsträger und Photonen auf eine schmale Region konzentriert, was eine Verbesserung der spektralen Eigenschaften und eine Verringerung des Schwellstroms für die Lasertätigkeit bewirkt. Werden keine Maßnahmen zur Modenselektion vorgenommen, wird im Allgemeinen von Fabry-Perot-Lasern gesprochen. Bei deren einfachster Bauform werden die Brechungsindexänderungen an den planparallelen Endflächen als Resonatorspiegel verwendet (Abbildung 2.3).

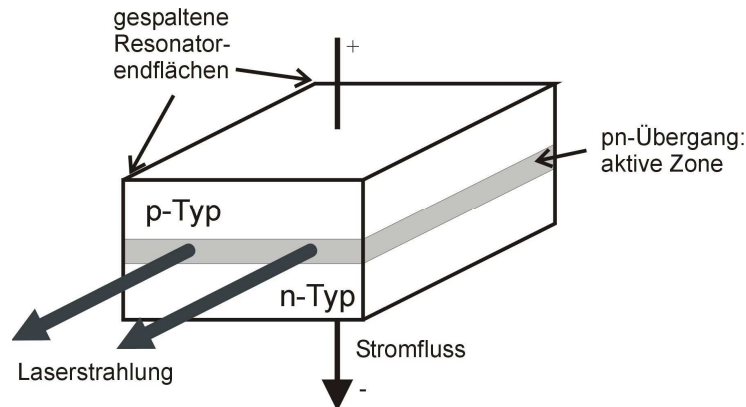


Abbildung 2.3: Aufbauprinzip eines Kantenemitters des Fabry-Perot-Typs. Die Resonatorachse liegt in der Ebene des p-n-Übergangs [35].

Nachteil dieser einfach und kostengünstig zu realisierenden Laser ist ihr Modenverhalten. Viele Fabry-Perot-Laser emittieren auf mehreren Moden gleichzeitig und sind somit für die hochauflösende Absorptionsspektroskopie nicht verwendbar. Aber auch einmodig emittierende Fabry-Perot-Laser weisen ein von Modensprüngen durchsetztes Abstimmverhalten auf.

DFB-Diodenlaser haben ein einmodiges Emissionsspektrum und ein modensprungfreies Abstimmverhalten. Dies wird durch eine periodische Brechungsindexmodulation im Resonator erreicht, wodurch die Zahl der Resonatormoden stark eingeschränkt wird. Diese müssen sowohl mit dem Resonator als auch mit dem Brechungsindexgitter in Resonanz sein. Durch den vergrößerten Modenabstand erfährt beim Abstimmen immer die gleiche Mode die größte Verstärkung und es treten keine Modensprünge mehr auf. Heutzutage werden hauptsächlich so genannte Verlustgitter DFB-Diodenlaser (CGC-DFB, engl.: complex gain coupled) verwendet [40]. Dank dieser Technologie gelang es auch DFB-Diodenlaser mit Emissionswellenlängen bis zu $2.85\ \mu\text{m}$ herzustellen [41].

Hierbei haben sich mittlerweile vor allem für die glasfasergestützte Kommunikationstechnik sehr kompakte Hybridmodule durchgesetzt, die bereits mit Kollimationslinse, optischem Isolator, Einmoden-Faserkopplung, Monitordiode, Peltier-Element zur Temperaturstabilisierung und Thermistor zur Temperaturüberwachung ausgestattet sind. Diese sind in der Regel aber nur für Wellenlängen bis $1800\ \text{nm}$ verfügbar. Neuere Entwicklungen langwelligerer DFB-Diodenlaser sind noch nicht für den Massenmarkt konzipiert und daher nur als Freistrahllaser erhältlich.

Wenn von einem Bereich der Betriebstemperatur von -10 bis $+40^\circ\text{C}$ ausgegangen wird, können DFB-Diodenlaser in etwa $15\text{-}30\ \text{cm}^{-1}$ über die Temperatur abgestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass bereits bei Betriebstemperaturen unterhalb von 15°C mit Wasserkondensation gerechnet werden muss. Charakteristisch für Kantenemitter sind zudem Betriebsströme bis etwa $150\ \text{mA}$, wodurch eine Abstimmtiefe von ca. $2\text{-}3\ \text{cm}^{-1}$ möglich ist. Die optischen Ausgangsleistungen liegen in der Größenordnung von $5\text{-}40\ \text{mW}$, wobei der Laserstrahl selbst ein divergentes, elliptisches Strahlprofil aufweist, welches aus Beugungseffekten aufgrund der starken Begrenzung der aktiven Zone resultiert.

Aufgrund immer engerer Fertigungstoleranzen bei der Herstellung kommerzieller Diodenlaser kommt es vor allem im Bereich der fasergekoppelten DFB-Diodenlaser immer seltener zu Übereinstimmungen zwischen spektroskopisch gewünschten und tatsächlich verfügbaren Wellenlängen. Daher stellt die Verwendung von External-Cavity-Diodenlasern (XC-DL) eine günstigere Alternative zur kostspieligen Fertigung von Diodenlasern mit speziellen Wellenlängen in geringer Stückzahl dar. Diese

Hybrid-Systeme nutzen den gesamten Verstärkungsbereich des Halbleiterkristalls aus, wodurch mit wenigen Halbleitermischungen ein weiter Bereich von 0.6 bis 2.5 μm abgedeckt werden kann. Der weite Abstimmbereich wird unter Verwendung von dispersiven, optischen Elementen wie Spiegeln und Gittern durch wellenlängenselektive optische Rückkopplung in den Halbleiterkristall erreicht (Littmann- bzw. Littrow-Aufbau). Ein Vorteil dieser Systeme ist die Abstimmbarkeit ohne Amplitudenmodulation, da keine Strommodulation erforderlich ist. Nachteile sind dagegen ein erhöhter Justageaufwand, Vibrationsempfindlichkeit und geringe Abstimmungsgeschwindigkeiten aufgrund der mechanischen Abstimmung.

2.2.2.2 VCSEL

Eine Neuerung stellt dagegen das Konzept der Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL) dar. Das Prinzip für den VCSEL wurde bereits 1977 vorgeschlagen (nachzulesen in [42] und [43]). Die erste Demonstration erfolgte 1979 bei einer Wellenlänge von 1.3 μm [44]. 1988 konnten VCSEL dann auch bei Raumtemperatur mit einem kontinuierlichen (engl. continuous wave, cw) Laserstrahl betrieben werden [45]. In den 1990er Jahren erfolgte eine rasche Weiterentwicklung hin zu langer Lebensdauer und hoher Effizienz [46,47].

Charakteristisch für diese oberflächenemittierenden Laser ist die Emission und Lichtausbreitung senkrecht zur Schichtstruktur der Halbleiter. Dies liegt in der vertikalen Resonatoranordnung begründet, welche den Hauptunterschied zu den kantenemittierenden Diodenlasern ausmacht. Die Länge des Resonators eines VCSEL ist zudem sehr kurz und liegt typischerweise im Bereich des 1- bis 3-fachen der Laserwellenlänge. Damit ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass ein Photon beim einmaligen Durchgang durch den Resonator eine stimulierte Emission erzeugt. Daher benötigen VCSEL hochreflektive Spiegel, um effizient zu sein. Bei kantenemittierenden Diodenlasern beträgt die Reflektivität oftmals nur 30%. In einem VCSEL bestehen beide Laserspiegel normalerweise aus Bragg-Reflektoren mit verteilter Rückkopplung (engl. DBR – Distributed Bragg Reflector), die aus zahlreichen Paaren abwechselnder Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes bestehen und eine Reflektivität von über 99% haben. Die in der aktiven Schicht emittierte und verstärkte Strahlung wird von beiden DBRs reflektiert, so dass optische Rückkopplung und Laserbetrieb entsteht.

Heutzutage werden in den meisten VCSEL so genannte Quantentöpfe (engl. quantum wells) innerhalb des Resonators verwendet. Durch das Einbringen einer dünnen Halbleiterschicht mit einer kleinen Bandlücke können nicht nur der genaue Ort der Rekombination, sondern auch weitere optische Eigenschaften des Lasers bestimmt werden.

Durch diese Bauart der VCSEL ergibt sich eine Reihe von Vorteilen für die Gasanalytik. VCSEL zeichnen sich durch ein nahezu gaußförmiges, rundes Strahlprofil mit geringem Öffnungswinkel (weniger als 20° für das FWHM) aus. Als Konsequenz der geringen Resonatorlänge arbeiten VCSEL zudem in einer einzigen Longitudinalmode. Mit einer geeigneten transversalen Wellenleiterstruktur können die VCSEL darüber hinaus auch in einem einzigen Transversalmodus arbeiten. Der Betriebsstrom liegt bei wenigen mA und die Ausgangsleistung im Bereich von typischerweise wenigen hundert μW . Das Temperaturabstimmverhalten ist mit dem eines DFB-Diodenlasers vergleichbar. Die Hauptvorteile des VCSEL sind ein sehr weiter Stromabstimmbereich und eine sehr schnelle Modulierbarkeit. Während mit einem DFB-Diodenlaser durch Variation des Betriebsstroms typischerweise ein Spektralbereich von maximal 2 – 3 cm^{-1} zugänglich ist, können VCSEL über einen Bereich von bis zu 60 cm^{-1} abgestimmt werden. Bei DFB-Diodenlasern nimmt der

Stromabstimmbereich bereits bei Modulationsraten im Kilohertz-Bereich signifikant ab. Dagegen sind mit VCSEL Modulationsraten bis in den Megahertzbereich bei geringer Abnahme des Abstimmbereichs möglich [48].

Ein weiterer Vorteil für den Einsatz der VCSEL ist der vereinfachte Herstellungsprozess, da durch das vertikal emittierte Licht ein Test der Laserdioden schon frühzeitig möglich ist und die bereits integrierten Bragg-Reflektoren das sonst sehr aufwendige Aufkleben von Spiegeln unnötig machen.

Daher sind die VCSEL auch für den Telekommunikationssektor von großem Interesse. Dies hatte die Entwicklung langwelliger VCSEL zur Folge [49,50]. Hierbei war es vor allem die Erwärmung des Lasers, die eine Realisierung langwelliger VCSEL schwierig machte. Der physikalische Hintergrund für das schlechte thermische Verhalten sind die schlechte Wärmeleitfähigkeit und die größere Dicke der langwelligigen DBRs sowie die stärkere Temperaturabhängigkeit des Schwellstroms. Durch den Einsatz eines vergrabenen Tunnelkontakts (BTJ, buried tunnel heterojunction) können n-dotierte, niederohmige Halbleiterschichten zum Einsatz kommen. Dies führt in Verbindung mit einer definierten lateralen Strukturierung zu einer effizienten Strom- und Wellenführung und einer Reduktion der Verlustleistung. Ein dielektrischer Rückspiegel mit hohem Brechzahlkontrast ermöglicht dabei dünne Schichtstapel, was nur einen geringen Wärmewiderstand verursacht. Diese Faktoren ermöglichen in Verbindung mit der integrierten Wärmesenke ein optimiertes thermisches Design.

2.3 Die Methode der TDLAS

Die Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) nutzt einen schmalbandigen Diodenlaser als Lichtquelle, welcher über die Wellenlänge abstimmbaar ist. Der Diodenlaser wird in der Regel über den Bereich einer einzelnen Absorptionslinie abgestimmt und die wellenlängenabhängige Transmission mittels eines Halbleiterdetektors erfasst. Dies erfolgt durch die Änderung des Betriebsstroms des Lasers und somit der Wellenlänge. Die Abstimmung durch den Betriebsstrom kann sehr schnell erfolgen, mit Modulationsfrequenzen bis in den MHz-Bereich, wodurch hohe Zeitaufösungen ermöglicht werden.

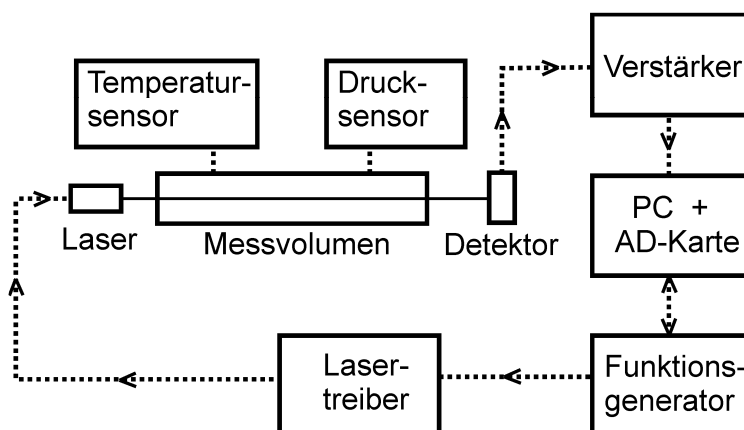


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau eines Diodenlaser-Absorptionsspektrometers für die selbstkalibrierende Analyse von Gaskonzentrationen.

Den prinzipiellen Aufbau eines Diodenlaser-Absorptionsspektrometers für die Bestimmung von Gaskonzentrationen zeigt Abbildung 2.4. Die Regelung von

Betriebstemperatur und Betriebsstrom des Diodenlasers erfolgt durch den Lasertreiber. Bei gegebener Betriebstemperatur erfolgt die Modulation des Diodenlasers mittels einer dreieckförmigen Stromrampe, welche durch den Funktionsgenerator über den Lasertreiber vorgegeben wird. Der Laserstrahl wird je nach Einsatzbedingungen durch Spiegel in das jeweilige Messvolumen ein- bzw. ausgekoppelt. Die Erfassung der transmittierten Leistung erfolgt mittels eines Halbleiterdetektors. Das Detektorsignal wird verstärkt, durch eine Analog-Digital-Wandlerkarte digitalisiert und mit einem Computer aufgezeichnet. Dabei hängt die Auflösung des verstärkten Detektorsignals von der Digitalisierungstiefe (Bit/Eingangsbereich) und von der Abtastrate (Messpunkte pro Zeitintervall) ab.

Die Datenerfassung und Auswertung mit dem Computer erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mittels eines Programms, welches im Rahmen einer früheren Arbeit entwickelt wurde [51]. Hierbei erfolgt die Anpassung einer Voigt-Modellfunktion an die experimentellen Messdaten. Dabei wird die gemessene Modulation der Transmission aufgrund der Leistungsmodulation des Lasers durch die Anpassung eines Untergrundpolynoms berücksichtigt, welches den Verlauf der gemessenen Modulationsrampe ohne Absorptionslinie wiedergibt. Das Linienprofil wird durch Anpassung eines Linienmodells an die Messdaten bestimmt. Hierfür kommt ein rekursiver Levenberg-Marquart-Algorithmus zum Einsatz, der in der Literatur beschrieben wird [52] [53,54]. Auf diese Weise kann der Intensitätsverlauf der gemessenen Absorptionslinie ohne die Leistungsmodulation des Lasers wiedergegeben werden. Abbildung 2.5 zeigt ein typisches, mit dieser Methode aufgenommenes Rohsignal. Weiterhin sind das angepasste Untergrundpolynom (blau) und das Voigt-Linienmodell (rot) zu sehen. In der kleinen Insetgraphik sind das resultierende gemessene sowie das angepasste Linienprofil dargestellt.

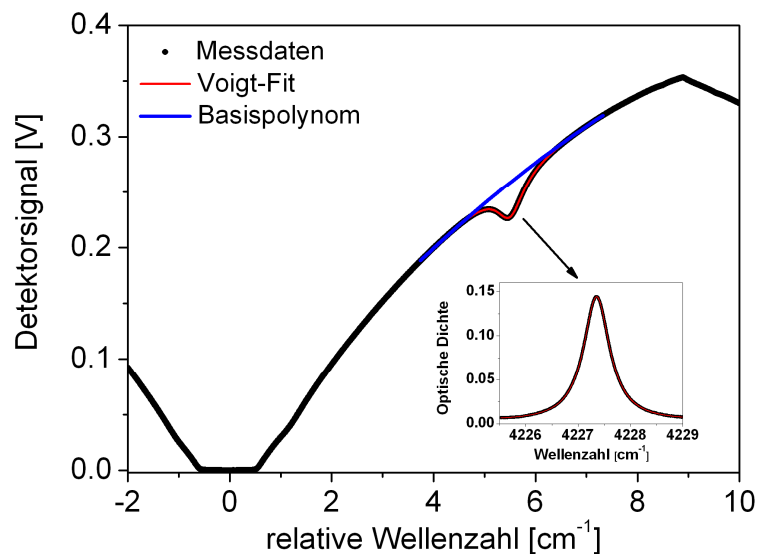


Abbildung 2.5: Mittels TDLAS bestimmtes, typisches Rohsignal zur Erfassung von Absorptionslinien.

Bei genauer Kenntnis der Rahmenbedingungen wie Druck und Temperatur kann dann die Absorberzahldichte im Messvolumen aus der gemessenen Linienfläche bestimmt werden (siehe Gleichung 2.28). Für die selbstkalibrierende Absolutbestimmung der Konzentration ist daher eine Absorptionslinie des jeweiligen Absorbers erforderlich, welche möglichst frei von spektralen Interferenzen ist. Die Bestimmung der Absorberkonzentrationen erfolgt dann aus dem gesamten gemessenen Linienprofil, da hier die Auswirkungen von Verbreiterungseffekten auf die gemessenen Absorptionslinien nur einen geringen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung haben. Eine

genaue Erläuterung der Vorgehensweise für die Auswertung wird dann in den entsprechenden Kapiteln vorgenommen.

2.4 Kurze Einführung in die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Messungen, wie die Bestimmung von Liniendaten oder die Ermittlung von in situ Gaskonzentrationen in einem Verbrennungsprozess, auch mittels der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen konnten dann zu Vergleichs- und Verifikationszwecken der TDLAS basierten Messungen verwendet werden.

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) bietet große Vorteile in der Absorptionsspektroskopie aufgrund der extrem hohen Spektralabdeckung (0-15000 cm^{-1}) und der daraus resultierenden, sehr flexiblen Einsetzbarkeit sowohl zur Bestimmung von (Hochdruck-) Liniendaten ganzer Absorptionsbanden als auch für die Analyse von Gaskonzentrationen. Die FT-IR Methode basiert auf Interferenz zweier Strahlen, die ein Interferogramm ergibt. Das Interferogramm ist die Intensität der Interferenz als Funktion eines optischen Wegunterschiedes. Die beiden Größen Weg und Frequenz sind durch die mathematische Fourier Transformation verknüpft. Die Gasmoleküle absorbieren bei charakteristischen Wellenlängen der eintretenden modulierten Strahlung. Danach wird die Intensität der Strahlung an einem Detektor gemessen. Das Signal wird digitalisiert und von einem Rechner die Fouriertransformation durchgeführt, wodurch ein IR-Spektrum der Probe erhalten wird, d.h. die Spektrenberechnung ist theoretisch eine Fouriertransformation. Da die Interferogramme aber digitalisiert und begrenzt sind und nicht symmetrisch gemessen werden, sind zusätzliche Schritte wie Apodisation, Zerofilling, Phasenkorrektur und die Aufnahme von Hintergrundreferenzspektren erforderlich. Für eine genauere Betrachtung dieser Vorgänge sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (beispielsweise [55]).

Für die in dieser Arbeit gezeigten Vergleichsmessungen kam ein Vertex 80 FT-IR Spektrometer zum Einsatz (Bruker Optics), das eine sehr gute spektrale Auflösung von 0.075 cm^{-1} erreicht. Im Vergleich zu einem Diodenlasern ist diese jedoch immer noch gering, da die typische Auflösung eines Diodenlasers 10^{-4} cm^{-1} beträgt und damit mehr als 500mal höher ist.

Bei einer Messdauer von unter zwei Minuten für ein komplettes Spektrum konnten mit diesem Spektrometer durch eine Faserkopplung auch Messungen außerhalb des eigentlichen Probenraums z.B. in externen (Hochdruck-) Messzellen oder in situ in Verbrennungsprozessen durchgeführt werden. Weiterhin konnte auch unter Verwendung eines externen Detektors in Kombination mit der Faserkopplung eine Messung in größerer Entfernung vom eigentlichen Spektrometer erfolgen, um das Gerät z.B. nicht den hohen Temperaturen in der Nähe eines Vergasers oder einer Verbrennung aussetzen zu müssen. Schließlich ist auch eine Einkopplung eines externen Laserstrahls zu Charakterisierungszwecken möglich. Dies ist vor allem bei Lasern mit hohen Wellenlängen über $2 \mu\text{m}$ sehr hilfreich, da Strahlanalysesysteme oft nur für den UV-, den visuellen und den Nahinfrarotbereich verfügbar sind.

Die Verwendung des FT-IR Spektrometers für die Bestimmung quantitativer Linienparameter oder von in situ Gaskonzentrationen erforderte die Entwicklung einer speziellen Auswertesoftware, da keine geeignete kommerzielle Herstellersoftware für die quantitative Molekülspektroskopie verfügbar war. Ausgangspunkt waren hierbei die gemessenen Spektren, welche alle Informationen über das gemessene Gas, wie Konzentration oder Linienparameter der beteiligten Spezies und die Temperatur,

enthalten. Daher wurde eine hochspezialisierte Auswertesoftware geschrieben, die die folgenden Aufgaben löst [56]:

- Konzentrationsbestimmung mehrerer Spezies aus einem Spektrum
- Bestimmung der Temperatur aus dem gemessenen Spektraldatensatz
- Liniendatenermittlung für verbrennungs- und vergasungsrelevante Spezies

In der aktuellen Version des Programms, mit welcher alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten FT-IR Messungen ausgewertet wurden, wird unter Vorgabe der Experimentparameter (Absorptionslänge, beteiligte und zu bestimmende Gasspezies, Druck und Temperatur), ein aus der Liniendatenbank HITRAN08 berechnetes Spektrum an das gemessene Spektrum angepasst [57]. Dieses Spektrum, welches die Einhüllende der im Spektralbereich vorhandenen Linien darstellt, wird dann mit der Instrumentenfunktion des FT-IR Spektrometers gefaltet. Für den Fall eines in situ Einsatzes in einer Verbrennung oder einer Vergasung kann es sich dabei aufgrund der komplexen und sehr großen Gasmatrix um hunderte bis tausende Linien handeln. Auch hierfür konnte die Software erfolgreich eingesetzt werden. Die zu bestimmenden Parameter sind hierbei frei wählbar, z.B. Temperatur, Gaskonzentration von bis zu 4 Gasspezies oder auch die Linienparameter ganzer Spektralbanden. Basierend auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus werden nach Erreichen der bestmöglichen Übereinstimmung (Minimierung von χ^2) diese Parameter sowie das resultierende Spektrum ausgegeben.

3 Linienselektion und Lasercharakterisierung

Die Linienselektion und die Lasercharakterisierung gehören zu den wichtigsten Vorarbeiten für den Aufbau eines Laserspektrometers für die in situ Gasanalyse. Die Selektion von Absorptionslinien mit den passenden spektroskopischen Eigenschaften ist somit ein zentraler Vorgang für die TDLAS und beeinflusst maßgeblich die Qualität und Präzision der Spektrometer. Hierbei muss vor allem auf die in einer Vergasung oder Verbrennung zu erwartende komplexe Gasmatrix und auf variierende Rahmenbedingungen wie Druck und Temperatur geachtet werden. Basierend auf der zu erwartenden Gasmatrix sollten in dieser Arbeit spektrale Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Simulationen kann ein geeigneter optischer Übergang für jede Absorptionsspezies selektiert und ein geeigneter Diodenlaser ausgewählt werden.

Weiterhin ist für die absolute und selbstkalibrierende Konzentrationsbestimmung mittels TDLAS eine genaue Charakterisierung der optischen, spektralen und elektronischen Eigenschaften des ausgewählten Lasers und vor allem der Abstimmeeigenschaften unabdingbar. Diese Charakterisierung ist daher für jeden Laser mit großer Sorgfalt durchzuführen.

In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Beschreibung der Spektrensimulationen. Für die erfolgreiche Realisierung der in situ Spektrometer gilt es, aus einer Vielzahl von Absorptionslinien genau die zu selektieren, die für empfindliche Konzentrationsmessungen unter Vergasungs- und Verbrennungsbedingungen optimal geeignet sind. Die Auswahl der Linien wurde für die Zielspezies Chlorwasserstoff (HCl), Wasserdampf (H₂O), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂) durchgeführt. Darauf folgend ist die genaue Charakterisierung der ausgewählten Diodenlaser durchzuführen.

3.1 Linienselektion und Laserauswahl

Für den Raumtemperaturbetrieb sind Diodenlaser vom sichtbaren Spektralbereich ab ca. 400 nm bis in den Nahinfrarot-Bereich bei 2.8 μm verfügbar. Bei der Verwendung von QC-Lasern sind auch Wellenlängenbereiche bis 10 μm erschließbar. In diesen Spektralbereichen finden sich Absorptionslinien vieler Gase, welche aus Oberton- und Kombinationsschwingungen resultieren.

Eine geeignete Absorptionslinie für die Konzentrationsbestimmung eines Gases muss mehrere Kriterien erfüllen. Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, muss sie bei der gegebenen Prozesstemperatur eine möglichst große Linienstärke aufweisen. Bei in situ Messungen mit stark variierenden Temperaturen (z.B. dem Beginn einer Verbrennung) ist es von Vorteil, wenn das Verhältnis der temperaturabhängigen Linienstärke und der Temperatur möglichst unverändert bleibt, da die Konzentrationsbestimmung aus der Linienfläche linear mit diesem Verhältnis zusammenhängt. Weiterhin sollte die Linie nur minimale spektrale Interferenzen mit der eigenen Spezies und anderen im Messvolumen vorhandenen Spezies aufweisen. Die Anpassung der Voigt-Funktion für sehr stark überlagerte Linien ist prinzipiell zwar möglich, kann jedoch zu einer Erhöhung der freien Parameter und damit letztendlich zu einer ungenaueren Konzentrationsbestimmung führen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Linienstärke müssen mögliche spektrale Interferenzen im gesamten Zieltemperaturbereich berücksichtigt werden.

Auch muss für die selektierte Absorptionslinie ein Diodenlaser verfügbar sein. Für den spektroskopischen in situ Nachweis von Gaskonzentrationen bei Vergasungs- und Verbrennungsprozessen ist ein auf nur einer Mode emittierender Laser mit modensprungfreiem Abstimmverhalten und schneller Modulierbarkeit erforderlich. Prinzipiell werden diese Kriterien von DFB-Diodenlaser, VCSEL oder External-Cavity-Diodenlaser erfüllt. Aufgrund des geringeren Justageaufwandes und der schnelleren Abstimmbarkeit kamen in dieser Arbeit bevorzugt DFB-Diodenlaser und VCSEL zum Einsatz.

3.1.1 Linienselektion für HCl

Der Nachweis von HCl ist sowohl über das Grundswingungsband bei $3.5\ \mu\text{m}$ als auch über den ersten und zweiten Schwingungsoberton bei $1.8\ \mu\text{m}$ bzw. $1.2\ \mu\text{m}$ möglich (Abbildung 3.1). Dies konnte bereits in mehreren Arbeiten gezeigt werden [57-60].

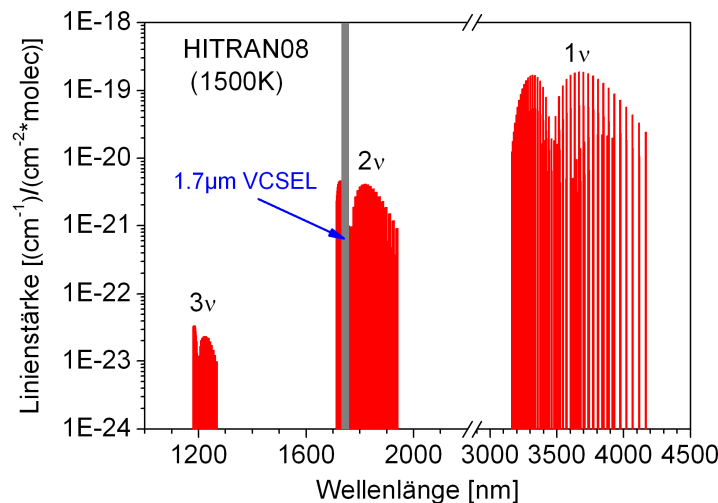


Abbildung 3.1: HCl Linienstärken der Grundswingung (3100-4200 nm), des 1. Obertons (1700-1940 nm) und des 2. Obertons (1180-1270 nm) bei $T=1500\ \text{K}$ (Daten aus der HITRAN08 Liniendatenbank).

Der 2. Oberton bei $1.2\ \mu\text{m}$ bietet exzellente technische Eigenschaften der Spektrometerkomponenten (Laser, Detektoren und Glasfasern) und ermöglichte bereits die Messung von HCl und anderen Spezies in industriellen Anwendungen [61-63]. Es besteht aber das Problem, dass die Linienstärken bis zu tausendmal kleiner sind als im Grundswingungsband. Dies führt zur Notwendigkeit sehr langer Absorptionsstrecken und damit zu einem beträchtlichen, zusätzlichen Aufwand, um die erforderliche Genauigkeit zu erreichen.

Der 1. Oberton bei $1.8\ \mu\text{m}$ ist hundertmal stärker als der 2. Oberton. In Kombination mit neuartigen, langwelligen und weit abstimmbaren Diodenlasern zwischen 1.6 und $2.8\ \mu\text{m}$ bietet er die Möglichkeit für technisch einsetzbare Laserspektrometer. Diese können zur Messung von HCl eingesetzt werden und ermöglichen somit ein deutlich verbessertes Verhältnis von Absorptionslänge und Messgenauigkeit [64,49]. Grundsätzlich treten für Chlor in der Natur die beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl in einem Verhältnis von 75.77% zu 24.23% auf. Aufgrund des Massenunterschieds treten die jeweiligen Absorptionslinien von H^{35}Cl und H^{37}Cl mit einer geringen Isotopenverschiebung von wenigen Wellenzahlen auf, wobei spektrale Interferenzen untereinander bei atmosphärischen Bedingungen vernachlässigbar sind. Aufgrund der

mit der größeren Häufigkeit verbundenen höheren optischen Dichte von H^{35}Cl kommen nur die Linien mit diesem Chlor-Isotop infrage.

Allerdings besteht bei der HCl-Messung in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen das Problem der spektralen Interferenz durch benachbarte CO_2 - und H_2O -Übergänge. Die große Anzahl möglicher Ziel- bzw. Störabsorptionslinien macht eine manuelle Auswahl daher schwierig und zeitaufwendig. Auf Basis der HITRAN08 Datenbank berechnet eine - in einer früheren Arbeit entwickelte - Linienselektionssoftware ein hochaufgelöstes Absorptionsspektrum für die zu erwartenden experimentellen Rahmenbedingungen wie Druck, Temperatur und Konzentration der beteiligten Spezies [65,66]. Für die vorliegende Arbeit wurden die Berechnungen für die im Flugstromvergaser REGA (Research Entrained Flow Gasifier) am KIT zu erwartenden Rahmenbedingungen durchgeführt (Abbildung 3.2) [67]. Der Flugstromvergaser arbeitet bei atmosphärischem Druck mit Temperaturen von bis zu 1600°C . Ein Teil der in situ Messungen wurde an dieser Anlage durchgeführt. Deren Funktionsweise wird in Kapitel 5 noch genauer erläutert.

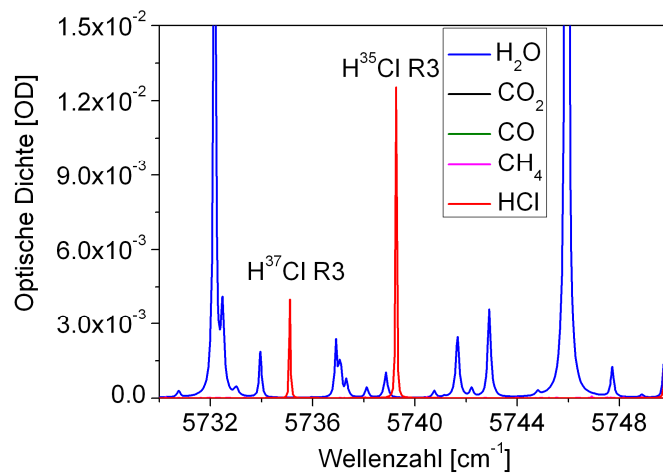


Abbildung 3.2: Simuliertes Absorptionsspektrum für 0.2 Vol.% HCl, 25 Vol.% H_2O , 20 Vol.% CO_2 , 15 Vol.% CO und 1 Vol.% CH_4 bei $T=1500\text{ K}$, $p=1000\text{ hPa}$, und $L=0.28\text{ m}$ mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. CO_2 , CO und CH_4 zeigen keine signifikante Absorption in diesem Bereich.

Da der Laserstrahl vor Eintritt und nach Verlassen des Messvolumens eine zusätzliche Strecke an der Außenluft zurücklegt, wurden auch die Spektren von potentiell interferierenden Spezies im Außenanteil berechnet. Dabei wurden typische Konzentrationen dieser Spezies in der Außenluft (H_2O 1.1 %, CO_2 380 ppm und CH_4 2 ppm) bei einer Temperatur von 296 K, einem Druck von 1000 hPa und einer Absorptionslänge von 1 m zugrunde gelegt.

Auf Basis dieser Berechnungen wurde die H^{35}Cl ($2\leftarrow 0$) R(3) Absorptionslinie bei 1742 nm als optimaler Übergang ermittelt und ein neuartiger, weit abstimmbarer $1.74\text{ }\mu\text{m}$ VCSEL beschafft (VERTILAS GmbH).

3.1.2 Linienselektion für H₂O

Die Anwendung der TDLAS zur Konzentrationsbestimmung von Wasserdampf ist seit Jahren gut dokumentiert, was auch die große Bedeutung für die Feuchtebestimmung aufzeigt. Daher wurde die Absorptionsspektroskopie bereits in beinahe allen Absorptionsbanden von Wasser zwischen 800 nm und 2.7 μm angewendet (Abbildung 3.3).

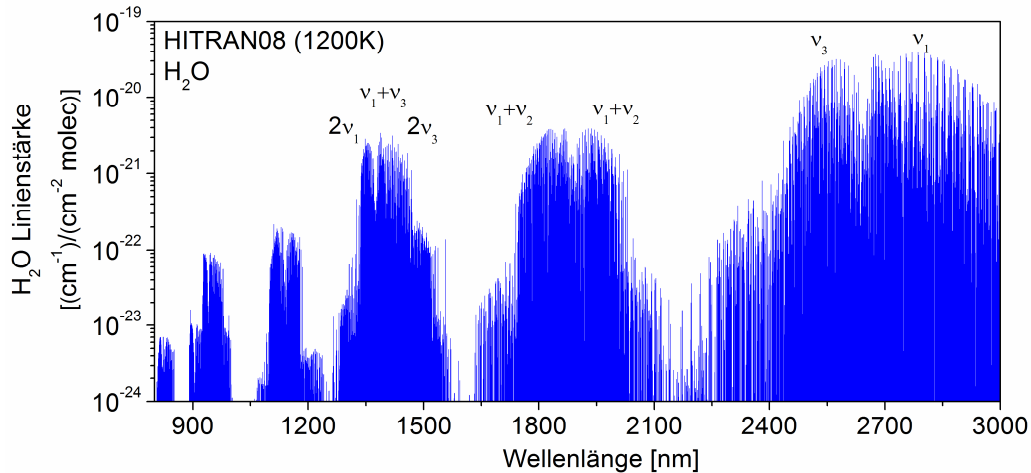


Abbildung 3.3: Wasser-Linienstärken von 800 nm bis 3000 nm bei einer Temperatur von 1200 K berechnet mit HITRAN08.

Das eher schwache Band bei 813 nm konnte bereits für die in situ Konzentrationsbestimmung von Wasser sowie für die Ermittlung der Gastemperatur durch Verwendung der Zwei-Linien-Thermometrie genutzt werden [12,16]. Der Bereich zwischen 1.3 und 1.4 μm führte aufgrund des guten Kompromisses zwischen vergleichbar hoher Linienstärke und der guten Verfügbarkeit günstiger Spektrometerkomponenten bereits zu Messungen in zahlreichen Anwendungen. Dies waren z.B. Arbeiten zur Prozessüberwachung, zum Brandschutz, in Hochtemperaturumgebungen oder für die Isotopenanalyse von Wasser [68-70]. Aber auch in zahlreichen atmosphärisch-physikalischen Anwendungen erfolgten Messungen in diesem Wellenlängenbereich, wie z.B. bei stratosphärischen Wassermessungen an Bord von Wetterballons [71], interstitieller Spurenfeuchte in Eiswolken [72] und für die Verdunstungsrate von levitierten Wassertropfen bzw. für die direkte Bestimmung der Transpiration von Pflanzenblättern [73].

Messungen im Absorptionsband bei 1.8 μm können sowohl mit DFB-Diodenlasern als auch mit VCSEL durchgeführt werden. Dies fand bereits Anwendung in der Verbrennungsdiagnostik als auch in Laserhygrometern für Flugzeuge [74,75]. Kürzlich entwickelte Diodenlaser im 2.7 μm Bereich eröffneten die Möglichkeit für Spektrometer zur Wasserbestimmung in Verbrennungsprozessen [76], atmosphärischen Anwendungen für die Vermessung der Marsatmosphäre [77] oder für die orts aufgelöste Feuchtebestimmung über Pflanzenblättern [78].

Für die Wassermessungen in dieser Arbeit wurde der (16 5 11 - 15 5 10) Übergang bei 1740 nm ausgewählt. Dieser Übergang wurde auf Basis derselben Simulation, wie sie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, als gut geeignet ermittelt.

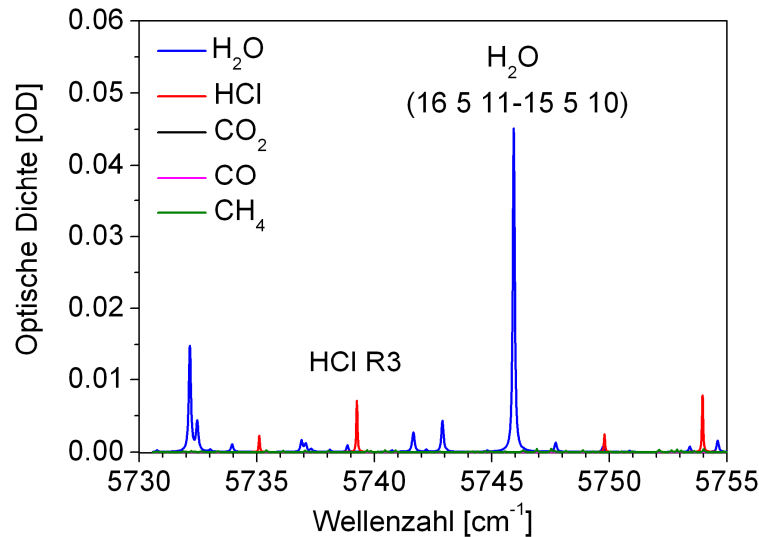


Abbildung 3.4: Simuliertes Absorptionsspektrum für 25% H₂O, 0.2% HCl, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1500 K, p=1000 hPa, und L=0.28 m mit HITRAN08 Daten und Voigt-Linienformen. Durch die Veränderung der jeweiligen Achsenskala ist der verwendete Wasserübergang bei 1740 nm erkennbar.

In Abbildung 3.4 ist nochmals das Ergebnis der Simulation dargestellt. Durch die Anpassung der Achsenskalen ist nun der Wasserübergang bei 1740 nm zu sehen. Deutlich zu erkennen ist auch die niedrige Fremdstörung zu anderen Wasserlinien sowie zu Linien anderer Gasspezies.

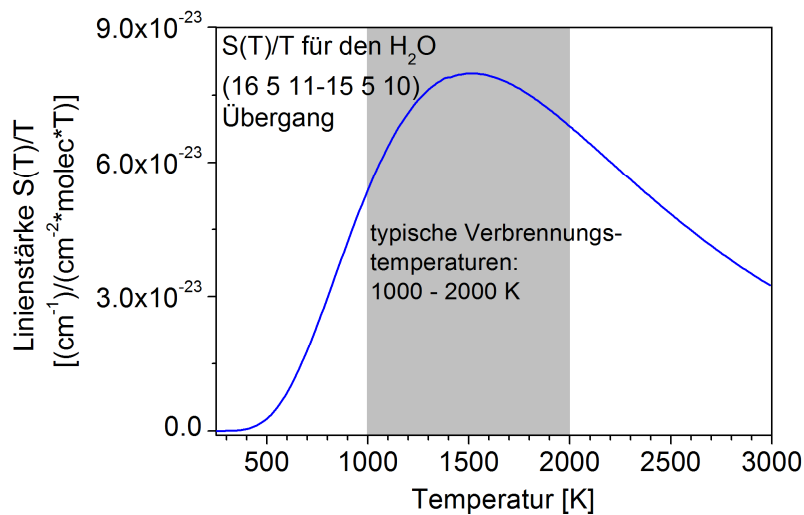


Abbildung 3.5: Temperaturabhängige Linienstärke des (16 5 11 - 15 5 10) Wasserübergangs bei 1740 nm unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte.

Bei der in situ Messung von Wasserdampf in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen besteht das Problem parasitären Wassers in den Außenbereichen der Messstrecke. Das bedeutet, dass auch die Anteile der Messstrecke von Laser bis zur Eingangsoptik in den zu untersuchenden Prozessen sowie die Strecke von der Ausgangsoptik bis zum Detektor berücksichtigt werden müssen, da Wasser grundsätzlich in der Umgebungsluft in hohen Konzentrationen vorhanden ist. Daher sind oft aufwendige Aufbauten und/oder Spüllösungen notwendig. Dies hat aber zum Nachteil, dass die Spektrometer dann groß, schwer und folglich unhandlich und unflexibel sind.

Ein Vorteil gerade für Messungen in Hochtemperaturprozessen ist der hohe Temperaturunterschied zwischen der Umgebungsluft und der eigentlichen Prozesstemperatur. Wird das Temperaturverhalten der Linienstärke des ausgewählten Überganges betrachtet, so lässt sich erkennen, dass die zu erwartende Absorption bei Raumtemperatur (ca. 296 K) bis zu 2000 mal geringer ist als bei typischen Prozesstemperaturen zwischen 1000 und 2000 K (Abbildung 3.5). Dadurch wird die im Prozessraum gemessene Absorptionslinie nur in vernachlässigbarem Maße von der Absorption durch Außenwasser beeinflusst und ermöglicht einen kompakten und hochempfindlichen Spektrometeraufbau. Aufgrund der spektralen Lage nahe der in Abschnitt 3.1.1 ausgewählten Absorptionslinie für die HCl Bestimmung, konnte für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen derselbe Laser für sequentielle Messungen von HCl und H₂O benutzt werden.

3.1.3 Linienselektion für CO

Vergleichbar dem bereits vorgestellten Absorptionsspektrum von HCl besitzt das zweiatomige CO Molekül mit ebenfalls nur einem Schwingungsfreiheitsgrad ein übersichtliches Spektrum ohne Kombinationsbänder [79]. Für den TDLAS-gestützten CO Nachweis bieten sich dabei sowohl die CO Grundswingungsübergänge im mittleren Infrarot (MIR) bei 4.6 μm als auch die 2ν - bzw. 3ν -Obertonbanden im nahen Infrarot (NIR) bei 2.3 μm bzw. 1.6 μm an (Abbildung 3.6).

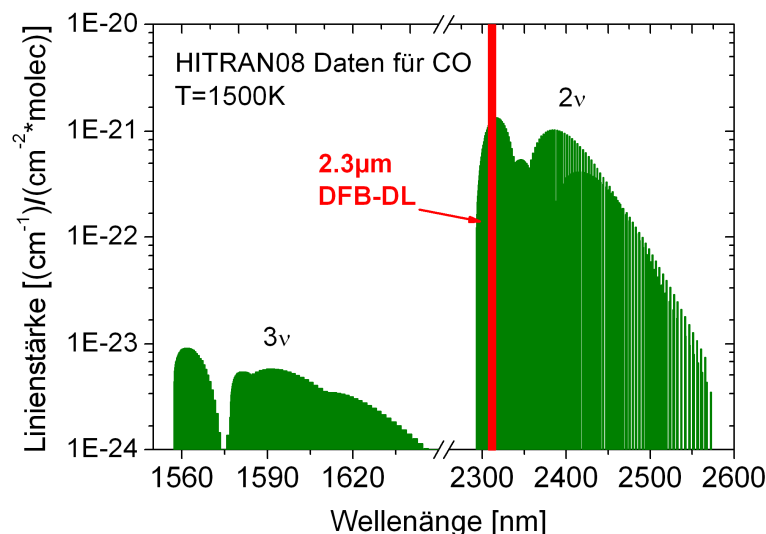


Abbildung 3.6: CO-Linienstärkenspektrum im Bereich des 2. Obertons (3ν -Band, 1550-1610 nm) und des um zwei Größenordnungen stärkeren 1. Obertons (2ν -Band, 2300 – 2450 nm) bei $T = 1500$ K.

Aufgrund der sehr hohen Linienstärken erscheint zunächst der Nachweis von CO im Bereich der Grundswingung von CO bei 4.6 μm sinnvoll. Hierfür wurden in der Vergangenheit sehr häufig Bleisalz-Diodenlaser eingesetzt [80-82], die wegen der niedrigen Betriebstemperaturen (<120 K) jedoch einen beträchtlichen apparativen Aufwand erfordern und für den in situ Einsatz unter industriellen Bedingungen ungeeignet sind. Alternativ dazu werden vermehrt so genannte Quantenkaskadenlaser (QCL) eingesetzt, die bei Pulsbetrieb und reduzierten Ausgangsleistungen auch bei Raumtemperatur betrieben werden können [83,84]. Obwohl bereits CO Nachweisgrenzen im einstelligen ppm-Bereich und darunter demonstriert wurden, kommen sie

auf Grund der hohen Preise, der schlechten Verfügbarkeit und ungünstiger Detektoreigenschaften für die industrielle Anwendung derzeit kaum in Betracht.

Jedoch sind sowohl der erste, als auch der 2. Oberton der CO Streckschwingung im nahen Infrarot der Spektroskopie mit Raumtemperatur-Diodenlasern zugänglich. Hinsichtlich der technischen Eigenschaften der Laser, aber auch der sonstigen für ein Spektrometer benötigten Komponenten wie Detektoren, Optiken und Glasfasern ist der CO Nachweis im Bereich des 2. Obertons bei $1.56\text{ }\mu\text{m}$ für industrielle Anwendungen zunächst wesentlich interessanter. Die in diesem Bereich für die Telekommunikationsindustrie in großen Stückzahlen sehr kostengünstig hergestellten und weitgehend optimierten Komponenten erscheinen für die Entwicklung kompakter, robuster und kostengünstiger Gassensoren vorteilhaft. Dies ist auch an den zahlreichen Publikationen zum CO Nachweis bei $1.56\text{ }\mu\text{m}$ ersichtlich, die beispielsweise in Applikationen in industriellen Feuerungsanlagen [85] oder beim Brandschutz angewendet wurden [61]. Ein entscheidendes Problem hierbei sind die im Vergleich zum $4.6\text{ }\mu\text{m}$ -Band um fast vier Größenordnungen kleineren Linienstärken. Die erforderlichen niedrigen Nachweisgrenzen lassen sich somit nur mit großen Wegstrecken oder sehr hohen optischen Auflösungen erreichen, was einen beträchtlichen, zusätzlichen apparativen Aufwand mit sich bringt.

Durch die Entwicklung raumtemperaturfähiger Diodenlaser bei $2.3\text{ }\mu\text{m}$ wird ein wesentlich besserer Kompromiss zwischen technischem und optischem Aufwand zur Erreichung der erforderlichen optischen Auflösung bereitgestellt. Das 2ν -Band bei $2.3\text{ }\mu\text{m}$ bietet mit fast 100-fach höheren Linienstärken als im $1.56\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich eine wesentlich bessere Ausgangsbasis für eine empfindliche CO Messung. Die Nutzung dieser CO Linien wurde jedoch lange Zeit durch die unvorteilhaften spektralen Eigenschaften der zunächst nur als Fabry-Perot-Typ verfügbaren $2.3\text{ }\mu\text{m}$ Diodenlaser stark eingeschränkt. Zwar wurden unter Laborbedingungen in einfachen Zellen [86] und unter in situ Bedingungen an kleinen Laborbrennern gute Ergebnisse erzielt [87,88], dennoch war aufgrund der mangelhaften zeitlichen Stabilität der Fabry-Perot-Moden ein dauerhafter, industrieller Einsatz nahezu unmöglich.

Die Entwicklung eines Verfahrens mittels elektronenstrahl-geschriebenen Metallgittern zur Herstellung von raumtemperaturfähigen, hochstabilen, einmodigen DFB-Diodenlasern bei $2.3\text{ }\mu\text{m}$ eröffnete erstmals eine praktische, anwendungsorientierte Nutzung des $2.3\text{ }\mu\text{m}$ Bereiches. So konnte damit der erste in situ CO Nachweis in einer Kraftwerksfeuerung mittels $2.3\text{ }\mu\text{m}$ DFB-Diodenlaser demonstriert werden, der die Erfassung der R(30) Linie bei 2305 nm ermöglichte [89,90].

Ein CO Nachweis in einem technischen Vergasungsprozess erfordert jedoch die Berücksichtigung des typischerweise hohen CH_4 -Anteils. Daher wurde eine Simulation anhand der zu erwartenden Vergasungsparameter durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.1) und die R(20) ($2\leftarrow 0$) Absorptionslinie bei 2313 nm im ersten Oberton von CO als sehr gut geeignete Absorptionslinie ausgewählt und ein DFB-Diodenlaser beschafft (Abbildung 3.7).

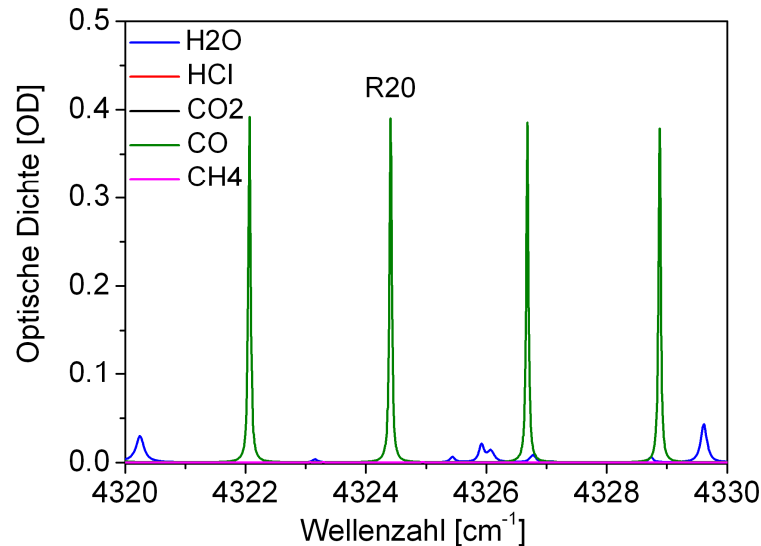


Abbildung 3.7: Simuliertes Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1500 K, p=1000 hPa, und L=0.28 m mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. Die minimale Querempfindlichkeit der CO R(20) (2←0) Absorptionslinie zu H₂O und CH₄ bietet exzellente Voraussetzungen für in situ Messungen in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen.

Im Laufe dieser Arbeit wurden durch neue Entwicklungen auch weit abstimmbare VCSEL im Bereich des ersten Obertonbandes von CO verfügbar [91]. Diese konnten bereits in ersten Messungen eingesetzt werden [92]. Aufgrund der erst kurzen Verfügbarkeit war die Auswahl an möglichen Wellenlängen der Laserdioden aber noch vergleichsweise gering. Trotzdem konnte ein VCSEL bei 2365 nm beschafft werden, welcher sich für in situ Messungen in einer Vergasung oder Verbrennung eignet. Durch seinen weiten Stromabstimmbereich von 10 cm⁻¹ ist dieser VCSEL für den Einsatz bei Drücken oberhalb des Atmosphärendrucks prädestiniert. Die Bestätigung der Eignung für den in situ Einsatz erfolgte ebenfalls für die im Flugstromvergaser REGA typische Gasmatrix (Abbildung 3.8).

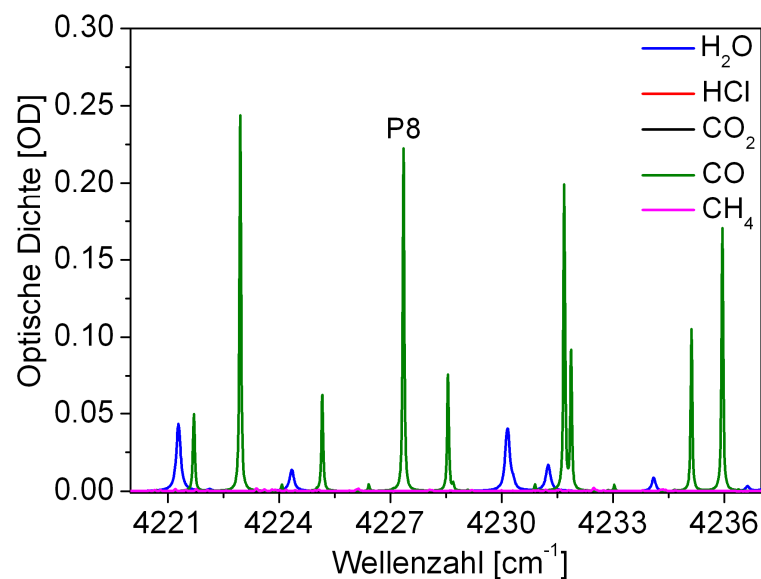


Abbildung 3.8: Simuliertes Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1500 K, p=1000 hPa, und L=0.28 m mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. Auch die CO P(8) (2←0) Absorptionslinie ist für eine in situ Konzentrationsbestimmung in einem Vergasungs- oder Verbrennungsprozess geeignet.

3.1.4 Linienselektion für CH₄ und CO₂

Für die Messung von Methan unter Vergasungs- und Verbrennungsbedingungen wurde eine Linie im R3 Zweig des 2ν₃-Bandes bei 6046.9 cm⁻¹ (~1653.7 nm) verwendet. Aufgrund der dreifachen Entartung handelt es sich nicht um eine einzelne Linie, sondern um ein Linientripel.

Die Querempfindlichkeit zu den ebenfalls in einer Verbrennung oder Vergasung stark vertretenen, infrarotaktiven Spezies Wasser und Kohlendioxid ist, wie in Abbildung 3.9 zu erkennen, gut beherrschbar. Die Auswahl dieser Linie sowie der erste Einsatz zur Konzentrationsbestimmung erfolgten in einer anderen Arbeit und kann in [93] genau nachgelesen werden.

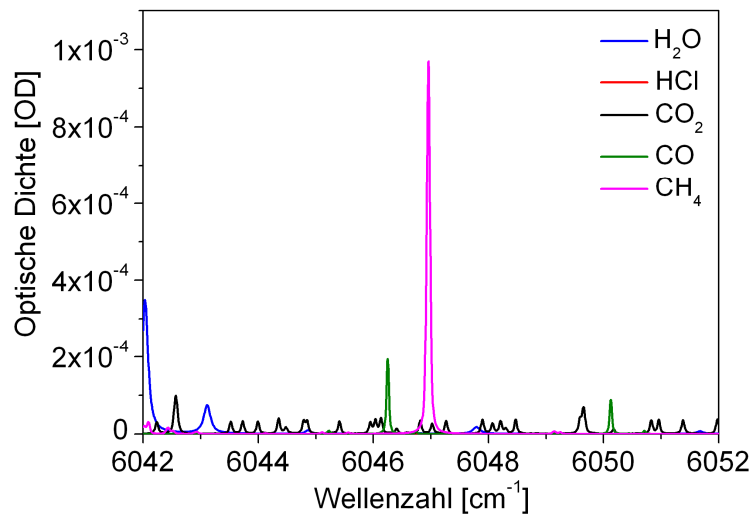


Abbildung 3.9: Simuliertes Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1500 K, p=1000 hPa, und L=0.28 m mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. Die Querempfindlichkeit zu den ebenfalls in einer Verbrennung oder Vergasung stark vertretenen, infrarotaktiven Spezies Wasser und Kohlendioxid ist gut beherrschbar.

Die Detektion von CO₂ durch absorptionsspektroskopische Methoden erfolgte bereits in einem Großteil der erfassbaren Wellenlängenbereiche zwischen 1.3 und 2.7 μm (Abbildung 3.10).

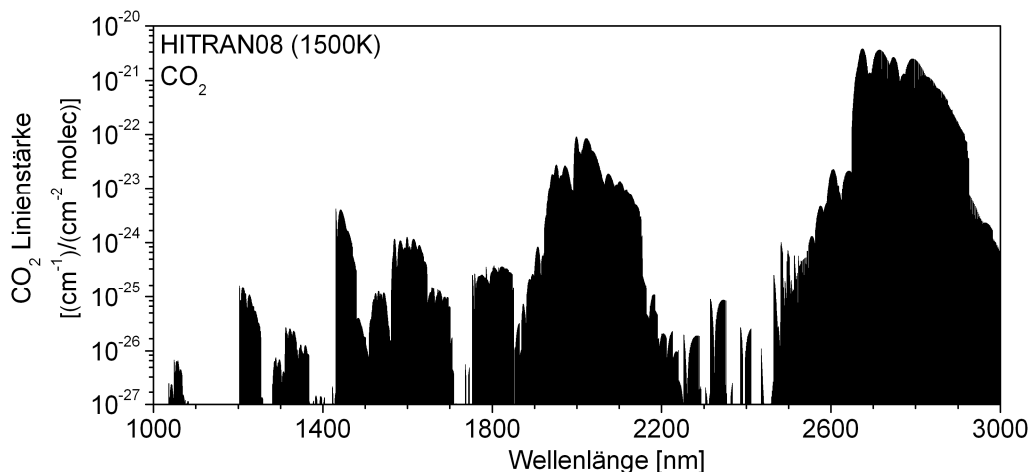


Abbildung 3.10: Kohlenstoffdioxid Linienstärken von 1000 nm bis 3000 nm bei einer Temperatur von 1500 K berechnet mit HITRAN08.

Die meisten CO₂-Sensoren verwenden robuste Laser und Glasfasern im Bereich des nahen Infrarots bei 1.3 – 1.6 µm. Die Anwendung erfolgte in den eher schwachen Vibrationsbanden mit der Methode der direkten Absorptionsspektroskopie [94-96] oder der so genannten Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) [97,20]. Weiterhin wurden auch Messungen bei 2.0 µm [98] und neuerdings auch bei 2.7 µm durchgeführt [99,19].

Im Falle der hier vorgestellten Messungen stand bereits ein DFB-Diodenlaser bei 2004 nm zur Verfügung. Dieser erlaubte die Nutzung der R39e Absorptionslinie mit nur geringer Querempfindlichkeit zu benachbarten Wasserlinien (Abbildung 3.11).

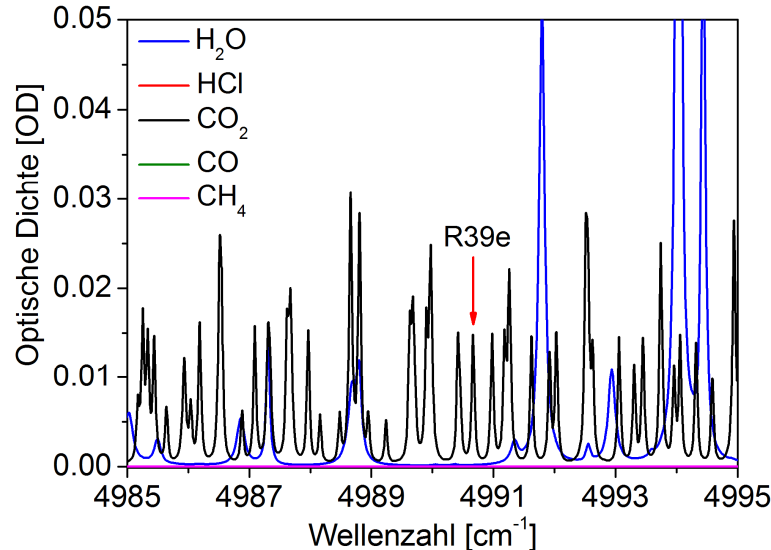


Abbildung 3.11: Simuliertes Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1500 K, p=1000 hPa, und L=0.28 m mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. Trotz der geringen optischen Dichte der gewählten R39e Absorptionslinie ist eine genaue CO₂ Konzentrationsbestimmung möglich.

Es lässt sich erkennen, dass die unter Vergasungsbedingungen zu erwartende Absorption nur geringe 1.5% beträgt. Jedoch ist durch die hohe Sensitivität der Methode der TDLAS auch bei solch geringen Absorptionen eine Konzentrationsbestimmung mit hoher Genauigkeit durchführbar. Außerdem verfügt dieser Übergang über ein ähnlich vorteilhaftes Temperaturverhalten wie die in Abschnitt 3.1.2 ausgewählte Absorptionslinie für die Feuchtebestimmung. Da die Argumentation hierfür ebenfalls vergleichbar ist, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

3.2 Lasercharakterisierung

Für den Einsatz eines Diodenlasers in der Spektroskopie ist eine genaue Kenntnis des Abstimmverhaltens in Abhängigkeit von Betriebsstrom und Betriebstemperatur bezüglich des zu erfassenden Spektralbereichs erforderlich. Prinzipiell wird zwischen dem statischen und dem dynamischen Abstimmverhalten eines Diodenlasers unterschieden. Unter statischem Abstimmen werden langsame Wellenlängenänderungen durch Strom und Temperatur verstanden, denen der Laser ohne Verzögerung im vollen Umfang folgen kann. Um allerdings Absorberkonzentrationen mit hoher Zeitauflösung bestimmen zu können, sind Modulationsfrequenzen bis in den kHz-Bereich erforderlich. Zudem gelingt durch ausreichend hohe Modulationsfrequenzen eine effektive Rauschunterdrückung. Eine phasenstarre Mittelung der Messsignale entspricht dabei einer Filterung mit der Modulationsfrequenz und ihren Vielfachen. Da viele Rauschquellen eine $1/f$ -artige Frequenzabhängigkeit zeigen, verringert sich mit steigender Modulationsfrequenz der Rauschanteil des Signals und die Nachweisempfindlichkeit wird erhöht.

Bei einer vorgegebenen Betriebstemperatur und steigender Modulationsfrequenz folgt der Laser der Strommodulation in immer geringerem Umfang und das Abstimmverhalten wird zunehmend nichtlinear. Dabei weicht die Abstimmrate der Wellenlänge mit dem Strom dv/dI und damit auch der erreichbare Modulationshub Δv je nach Diodenlasertyp und Betriebsparametern unterschiedlich stark vom statischen Verhalten ab. Daher ist für präzise spektroskopische Absolutmessungen eine genaue Charakterisierung des Lasers unter den vorgesehenen Betriebsparametern (Strom, Temperatur, Modulationsfrequenz und -tiefe) unerlässlich.

Wie bereits erwähnt, wäre idealerweise für einen linearen Anstieg des Betriebsstroms eine lineare Änderung der Wellenlänge wünschenswert [100]. Dies ist aber meist nur unter statischen Bedingungen der Fall. Bei einer schnellen linearen Modulation des Betriebsstroms weicht der Laser stark vom linearen Abstimmverhalten ab, was zu einer nicht konstanten Zeitabhängigkeit dv/dt der Laserfrequenz, und letztendlich zu Fehlern in der Konzentrationsbestimmung führt (siehe Gleichung 2.28). Eine Korrektur dieser Zeitabhängigkeit ist somit Voraussetzung für eine genaue Konzentrationsbestimmung. Die genaue Theorie der dynamischen Laserabstimmung kann ausführlich in anderen Arbeiten nachgelesen werden [23,101,52,102] und [103].

3.2.1 VCSEL bei $1.74 \mu\text{m}$ für den HCl und H_2O Nachweis

Entscheidend für die späteren Einsatzparameter des Diodenlasers sind zunächst die emittierte Leistung und der Schwellstrom für die Laseraktivität. Unterhalb des Schwellstroms emittiert die Laserdiode breitbandig inkohärentes Licht mit geringer Leistung, welches mit dem einer Leuchtdiode vergleichbar ist. Auch unmittelbar oberhalb des Schwellstroms wird durch spontane Emissionsprozesse inkohärentes Licht mit geringer Leistung abgestrahlt. Bei höheren Betriebsströmen dominiert die stimulierte Emission und es wird schmalbandig kohärentes Laserlicht abgestrahlt. In Abbildung 3.12 ist die betriebsstromabhängige Leistung des verwendeten $1.74 \mu\text{m}$ VCSEL für verschiedene Lasertemperaturen dargestellt. Die maximale Leistung beträgt 0.7 mW .

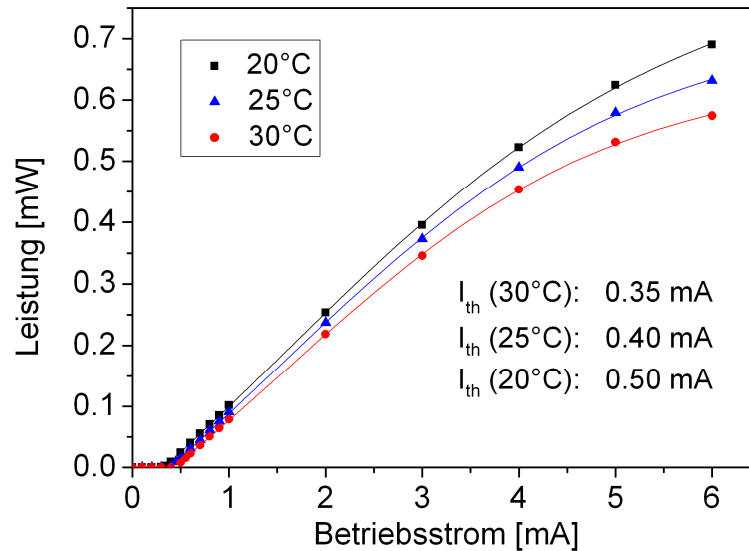


Abbildung 3.12: Emittierte Leistung des VCSEL in Abhängigkeit von Betriebsstrom bei Betriebstemperaturen von 20°C, 25°C und 30°C. Dies ist im Vergleich zu den benutzten DFB-Diodenlasern eine eher geringe Ausgangsleistung, erwies sich für die geplanten Messungen aber als ausreichend.

Für eine genaue Charakterisierung wird im Weiteren der mit dem Laser erschließbare Wellenlängenbereich bestimmt, welcher durch die maximal mögliche Variation von Temperatur dT (15-35°C) und Betriebsstrom dI (1-6 mA) vorgegeben ist. Diese wurde mit einem Wavemeter (Burleigh WA1000) durchgeführt. Innerhalb dieser Operationsparameter wurden die statischen Temperatur- und Stromabstimmkoeffizienten ($dv/dT=0.45 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$; $dv/dI=1.75 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) bestimmt (Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14).

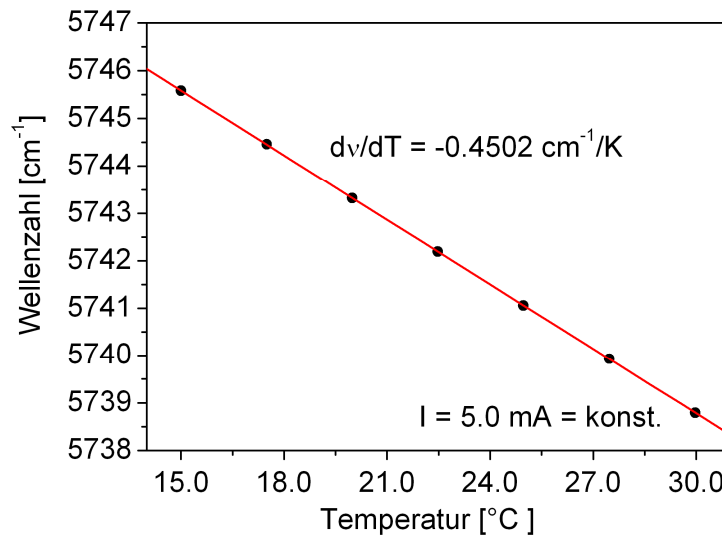


Abbildung 3.13: Experimentelle Bestimmung des statischen Temperaturabstimmkoeffizienten $dv/dT=0.45 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ($I=5 \text{ mA}$) des $1.74 \mu\text{m}$ Laser für die HCl Messungen.

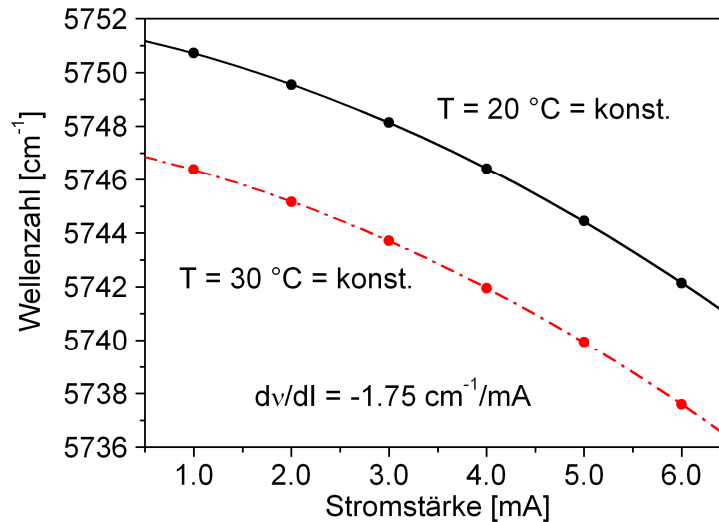


Abbildung 3.14: Experimentelle Bestimmung des statischen Stromabstimmkoeffizienten $dv/dI=1.75 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ bei $T=20^\circ\text{C}$ und $T=30^\circ\text{C}$ des $1.74 \mu\text{m}$ Laser für die HCl Messungen.

Weiterhin wurden frequenzabhängige, dynamische Abstimmcharakteristika in einem Frequenzbereich von 0.5 Hz bis 6 kHz ermittelt (Abbildung 3.15). Dies wird hier anhand des Arbeitspunktes, d.h. der eingestellten Lasertemperatur und der Strommodulation für die HCl Messungen erläutert.

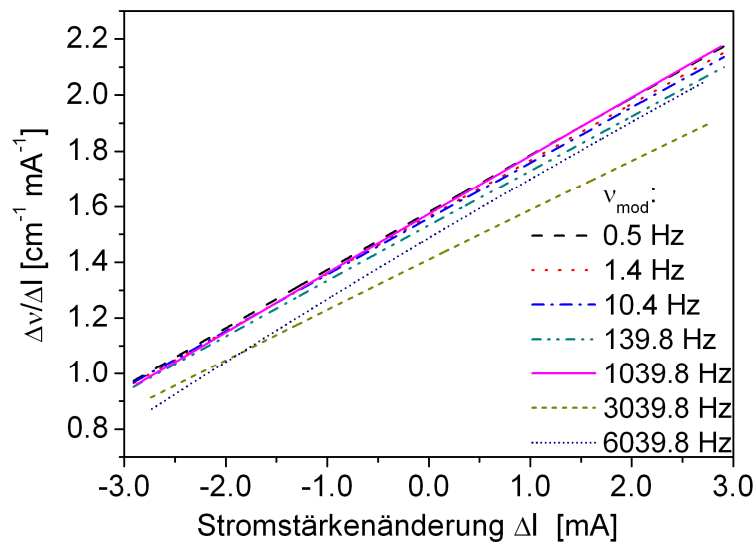


Abbildung 3.15: Dynamische Charakteristika von 0.5 bis 6000 Hz des VCSEL für den Arbeitspunkt zur Erfassung der $\text{H}^{35}\text{Cl } R(3) (2 \leftarrow 0)$ Absorptionslinie.

Die Bestimmung erfolgte mit einem Luft-Referenzetalon (Tropel, Modell 350, Fabry-Perot, Länge 9.982 cm) und einer semiautomatischen, geschwindigkeitsoptimierten Auswertesoftware [51]. Diese Software erlaubt eine präzise Lasercharakterisierung mit einer Wiederholbarkeit im Subprozentbereich.

Ein Etalon ist ein optischer Resonator aus zwei gegenüberliegenden, parallelen, teilreflektierenden Flächen mit einem Brechungsindex-Sprung. Ein Luft-Etalon kann dabei durch zwei parallele Glasscheiben realisiert werden. Da die Innenflächen des Etalons teilweise reflektierend sind, durchläuft ein Teil des Laserlichts mehrmals das Etalon und erfährt dabei konstruktive bzw. destruktive Interferenz. Als Konsequenz

erscheint im Signal der transmittierten Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge ein Etalon-Muster (Abbildung 3.16). Der freie spektrale Bereich zwischen zwei Maxima (engl. FSR, Free Spectral Range) hängt dabei folgendermaßen mit dem Brechungsindex n und der Etalonlänge L zusammen:

$$(3.1) \quad FSR = \frac{1}{2nL}$$

Die Kenntnis des freien spektralen Bereiches erlaubt eine Skalierung der Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge in Abhängigkeit vom Betriebsstrom des Lasers. Dazu wird an dem gemessenen Intensitätsverlauf unter Annahme einer exponentiellen thermischen Relaxation des Lasers eine zeitabhängige Modellfunktion angepasst. Die Herleitung dieser Modellfunktion ist an anderer Stelle nachzulesen [51]. Aus dieser Modellfunktion ergibt sich dann das zeitliche Verhalten der emittierten Wellenlänge $\nu(t)$, woraus dann durch Differentiation das zeitliche Abstimmverhalten $d\nu/dt$ ermittelt wird. Aus der bekannten Modulationstiefe des Betriebsstroms bei der jeweiligen Modulationsfrequenz wird dann das stromabhängige Abstimmverhalten der Wellenlänge $d\nu/dI$ ermittelt. Mittels der auf diese Weise bestimmten Modellfunktion ist das Abstimmverhalten an jeder Stelle der zur Abstimmung benutzten Stromrampe definiert. Dadurch kann das gemessene Zeitsignal in den spektralen Frequenzraum übertragen werden, wodurch die Fläche einer gemessenen Absorptionslinie integriert werden kann.

Der im Falle dieses Diodenlasers mittels Strommodulation erreichbare Abstimmungsbereich von 10 cm^{-1} ist besonders für einen Einsatz des Spektrometers in Hochdruckprozessen interessant. Hier ist aufgrund der starken Linienverbreiterung ein Einsatz von DFB-Diodenlaser mit einem Abstimmungsbereich von durchschnittlich 2 cm^{-1} nicht mehr ohne weiteres möglich.

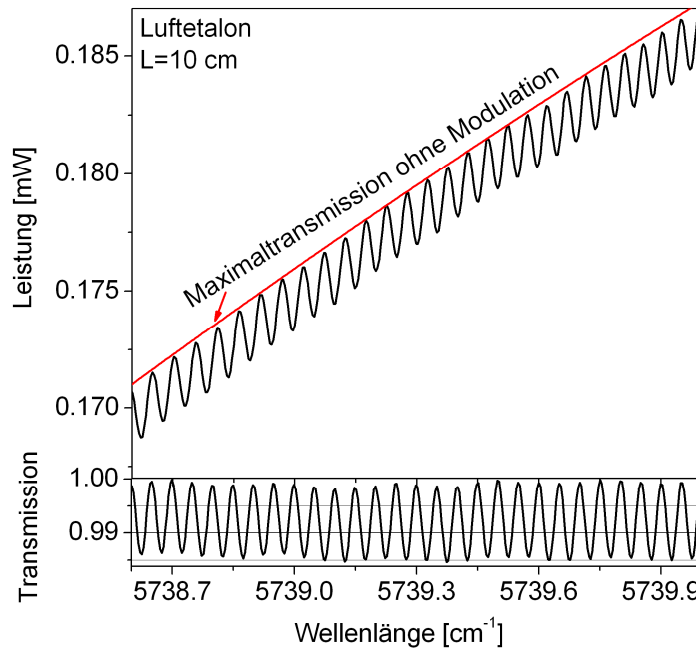


Abbildung 3.16: Vergrößerter Ausschnitt der transmittierten Leistung nach Durchlaufen des Etalons mit angepasster Wellenzahlen-Skala im Spektralbereich der H^{35}Cl $R(3)$ ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie. Das Verhältnis des Etalon-Signals (schwarz) zu einer entsprechenden Rampe ohne Etalon-Modulation (rot) ergibt den unteren Transmissions-Graphen.

Da die prinzipielle Vorgehensweise der Lasercharakterisierung für alle in dieser Arbeit verwendeten Laser identisch ist, wird diese in den folgenden Abschnitten nur noch auszugsweise beschrieben, um Unterschiede bzw. Besonderheiten der jeweiligen Laser aufzuzeigen.

3.2.2 DFB-Diodenlaser bei 2313 nm und VCSEL bei 2365 nm für den CO Nachweis

DFB-Diodenlaser bei 2313nm

Für den DFB-Diodenlaser bei 2313 nm wurde zunächst die Strom-Leistungscharakteristik bestimmt (Abbildung 3.17).

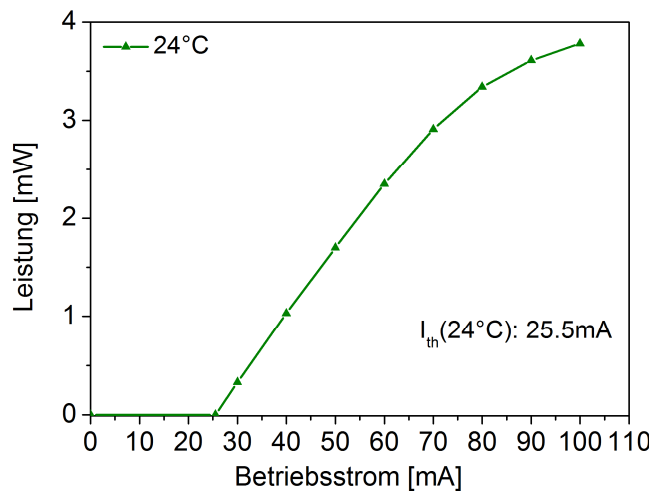


Abbildung 3.17: Emittierte Leistung des DFB-Diodenlasers in Abhängigkeit von Betriebsstrom bei einer Betriebstemperatur von 24°C. Der Schwellstrom I_{th} beträgt bei dieser Temperatur 25.5 mA

Durch die deutlich höheren Betriebsströme bis zu maximal 100 mA kann mit dem DFB-Diodenlaser eine, mit über 3.5 mW, fünf Mal so hohe optische Ausgangsleistung erreicht werden als mit dem in Abschnitt 3.2.1 gezeigten VCSEL. Dies ist besonders bei in situ Prozessen von Vorteil, da in diesen die Signalstärke durch Transmissionsstörungen oft stark vermindert wird. Auf diese spezifischen Besonderheiten der in situ Prozessdiagnostik wird im Laufe dieser Arbeit noch genauer eingegangen.

Die Ermittlung der temperatur- und stromabhängigen statischen Eigenschaften des Lasers erfolgte mit einer 10 cm langen Edelstahlmesszelle, welche mit 100% CO befüllt wurde, sowie einem Etalon für die Bestimmung des relativen Frequenzabstandes. Der Grund hierfür war, dass das zu diesem Zeitpunkt verfügbare Wavemeter (Burleigh WA1000) nur bis zu einer Wellenlänge von 2000 nm verwendet werden kann und somit für die Charakterisierung des DFB-Diodenlasers bei 2313 nm nicht eingesetzt werden konnte. Die Messergebnisse zur Bestimmung des statischen Temperaturverhaltens sind in Abbildung 3.18 zu sehen.

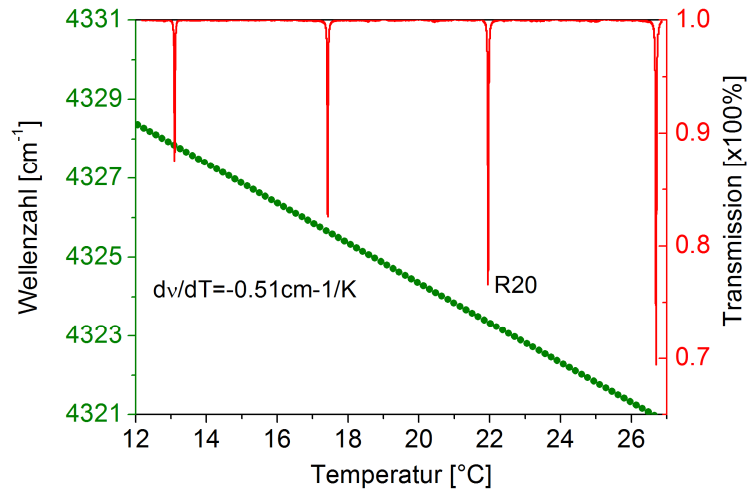


Abbildung 3.18: Experimentelle Bestimmung des statischen Temperaturabstimmkoeffizienten $dv/dT=0.51 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ($I=50 \text{ mA}$) des 2313 nm Laser für die CO Messungen.

Das Laserlicht wurde durch die Messzelle geleitet und anschließend detektiert. Durch die mit der Temperaturänderung einhergehende Wellenlängenänderung konnten 4 CO Absorptionslinien im ersten Oberton (R19-R22) erfasst werden. Die für jede Absorptionslinie gemessene Absorption erlaubte dann deren Zuordnung durch simulierte Spektren mittels der Liniendatenbank HITRAN08. Somit konnte die mit dem Etalon zeitgleich aufgenommene, relative Wellenlängenänderung in eine absolute Wellenzahlachse umgerechnet und der statische Temperaturabstimmkoeffizient zu $dv/dT=0.51 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ bestimmt werden.

Die Bestimmung des statischen Stromabstimmkoeffizienten war mit dieser Methode aufgrund der im Vergleich zu einem VCSEL geringen Abstimmtiefe nicht möglich. Dies wurde mit der Verfügbarkeit eines neuen Spektrumanalysators (Bristol Typ LSA 721) nachgeholt. Der Stromabstimmkoeffizient ergab sich zu $dv/dI=0.029 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Der Spektrumanalysator erlaubt zudem die Aufnahme kompletter Spektren mit einer hohen Auflösung von 0.05 cm^{-1} .

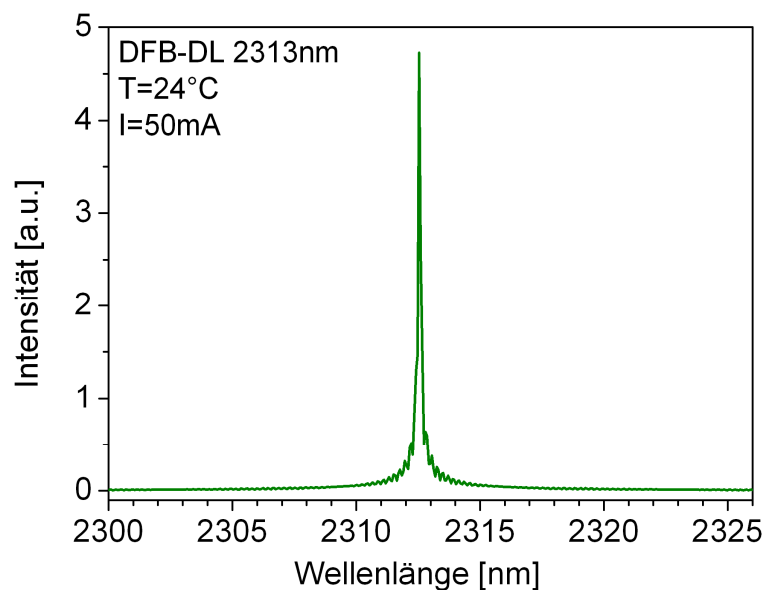


Abbildung 3.19: Spektrum des vom DFB-Diodenlaser bei 2313 nm emittierten Laserlichts bei einer Temperatur von 24°C und einem Betriebsstrom von 50 mA.

In Abbildung 3.19 ist das Spektrum des vom DFB-Diodenlaser bei 2313 nm emittierten Laserlichts bei einer Temperatur von 24°C und einem Betriebsstrom von 50 mA dargestellt. Der Peak bei 2313 nm ist deutlich erkennbar. Zudem lässt sich anhand dieser Grafik sehr schön nachweisen, dass der Laser die Voraussetzung der Einmodigkeit für TDLAS basierte Messungen erfüllt, da die Seitenmoden um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die Hauptmode.

Weiterhin wurde das frequenzabhängige, dynamische Tuning des Lasers in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1500 Hz bestimmt.

VCSEL bei 2365 nm

Der neu verfügbare VCSEL bei 2365 nm wurde durch dasselbe Vorgehen charakterisiert wie der VCSEL bei 1.74 µm. Hinsichtlich der Strom-Leistungs-Charakteristik ergab sich eine maximale optische Leistung von 0.5 mW. Diese liegt damit nochmals unter der Leistung des 1.74 µm VCSEL und ist somit 10mal niedriger als die des 2313 nm DFB-Diodenlasers.

Die Ermittlung der statischen Abstimmkoeffizienten erfolgte ebenfalls mit dem Spektrumanalysator (Bristol Typ LSA 721). In Abbildung 3.20 sind die Stromabstimmkoeffizienten für die Temperaturen 20°C, 25°C und 30°C aufgetragen. Hieraus ergibt sich ein Stromabstimmkoeffizient von $dv/dI = 2.2 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ und eine maximale Abstimmtiefe von 10 cm^{-1} .

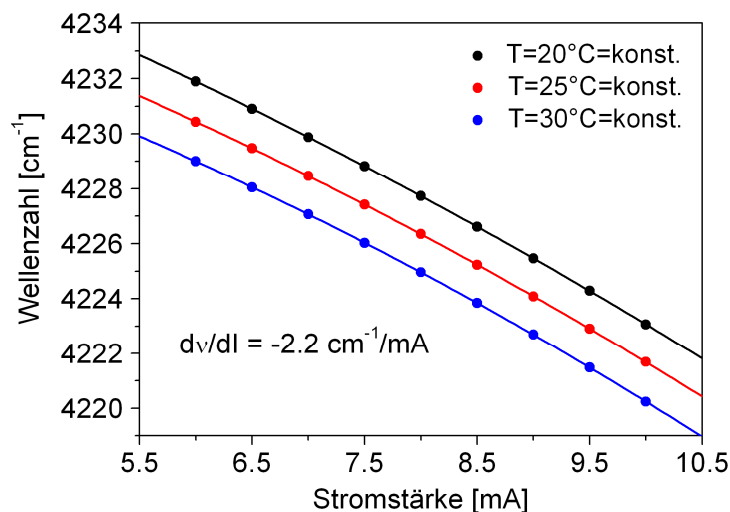


Abbildung 3.20: Experimentelle Bestimmung des statischen Stromabstimmkoeffizienten $dv/dI = 2.2 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ bei 20°C, 25°C und 30°C des 2365 nm VCSEL für die CO Messungen.

3.2.3 DFB-Diodenlaser bei 2004 nm für den CO₂ Nachweis

Die statische Charakterisierung zur Bestimmung des Temperatur- und des Stromabstimmkoeffizienten erfolgte im Falle des 2004 nm DFB-Diodenlasers mittels des in Abschnitt 2.4 vorgestellten FT-IR Spektrometers. Durch die Möglichkeit das emittierte Laserlicht in das Spektrometer einzukoppeln, kann die genaue Frequenz mit einer Auflösung von 0.075 cm^{-1} bestimmt werden. In Abbildung 3.21 ist die betriebsstromabhängige Änderung der Wellenlänge bei einer Temperatur von 25°C dargestellt.

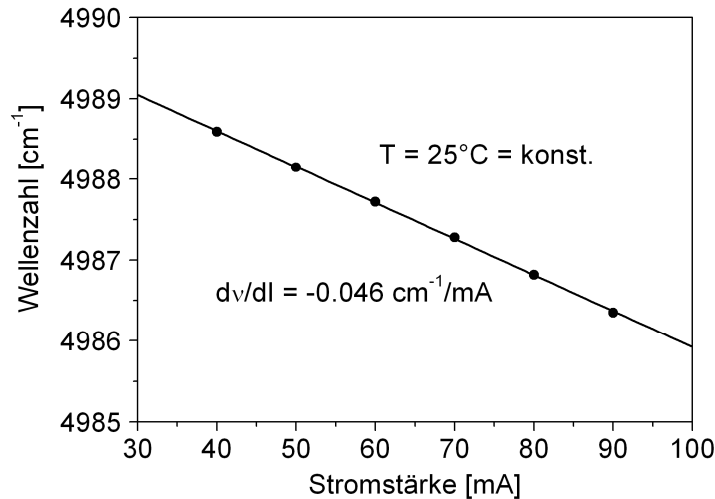


Abbildung 3.21: Experimentelle Bestimmung des statischen Stromabstimmkoeffizienten dv/dI des 2004 nm DFB-Diodenlaser bei $T=25^\circ\text{C}$.

Hieraus ergibt sich eine maximale Abstimmtiefe von 2.3 cm^{-1} bzw. ein Stromabstimmkoeffizient von $dv/dI=0.046\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$, was abermals die im Vergleich zu den VCSEL eher geringe Abstimmtiefe aufzeigt.

Die Ermittlung des Temperaturabstimmkoeffizienten ergab auf selbem Weg einen Wert von $dv/dT=0.49\text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Das dynamische Tuning wurde in einem Frequenzbereich von 100 Hz bis 2000 Hz bestimmt. Das Vorgehen war hierbei identisch zur Bestimmung des dynamischen Tunings für den DFB-Diodenlaser bei 2313 nm.

Die Charakterisierung des DFB-Diodenlasers bei 1654 nm für die CH_4 Bestimmung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer beschrieben. Es sei hierzu erneut auf die Literatur [93] bzw. eine Arbeit eines ehemaligen Gruppenmitgliedes verwiesen [104].

4 Bestimmung von Spektralparametern

Nach Linienauswahl und Lasercharakterisierung ist die Präzisionsbestimmung von spektralen Molekülparametern ein weiteres wichtiges Ziel, um eine selbstkalibrierende Absolutbestimmung von Gaskonzentrationen in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen durchzuführen. Hierzu zählen insbesondere die Linienstärke, die Selbstverbreiterung und die Fremdverbreiterung der zu untersuchenden Absorptionslinien. Mit diesen Parametern können wichtige Größen für die Konzentrationsbestimmung alleine aus der Kenntnis der Rahmenbedingungen wie Druck und Temperatur innerhalb des Prozesses bestimmt werden und ermöglichen so eine höhere Absolutgenauigkeit. Die Schwierigkeit hierbei ist die Vielzahl der zu erwartenden Stoßpartner (Fremdspezies) in der sehr variablen Gasmatrix sowie die Aufgabe hierfür die druck- und temperaturabhängigen Linienparameter zu bestimmen. Insbesondere ist eine experimentelle Ermittlung der Fremdverbreiterung für Drücke oberhalb des Atmosphärendruckes von Vorteil, da Vergasungsprozesse für Biomasse oftmals bei Drücken bis zu 8 MPa durchgeführt werden [105,106]. Dies trifft vor allem für schwierige oder toxische Gase zu, deren Analyse im Hinblick auf die Verbrennungs- und Vergasungstechnik von Bedeutung ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es die Aufgabe, eine experimentelle Bestimmung dieser Parameter für das HCl und das CO Moleküls durchzuführen. Dies wird im Folgenden näher beschrieben.

4.1 Spektralparameter für HCl

Eine hochsensitive HCl Bestimmung in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen mittels der in Abschnitt 3.1.1 ausgewählten H^{35}Cl ($2 \leftarrow 0$) R(3) Absorptionslinie im ersten Oberton bei 1742 nm profitiert von einer genauen Bestimmung deren Linienstärke, Selbst- sowie Fremdverbreiterung. Es existieren in der Literatur zahlreiche Studien für diese Parameter im mittleren Infrarotbereich, jedoch nur für das Grundswingungsband oder für niedrigere Drücke bis 0.1 MPa [107-110]. Für Nahinfrarotübergänge oder Hochdruckbedingungen sind nur sehr wenige Spektraldaten verfügbar. Besson *et al.* bestimmten Fremdverbreiterungskoeffizienten für die HCl R(4) Absorptionslinie im ersten Oberton ($2 \leftarrow 0$) mittels photoakustischer Methoden bei Atmosphärendruck [111]. Die einzige Bestimmung von Fremdverbreiterungsdaten für hohe Drücke (bis 4 MPa) wurde von Boulet *et al.* mit einem FT-IR Spektrometer (Auflösung bis 0.25 cm^{-1}) durchgeführt [112]. Dabei wurde allerdings nur das technisch eher unbedeutende Argongas als Stoßpartner untersucht.

Dieser Mangel an Spektraldaten zeigt sich auch in der Liniendatenbank HITRAN08, in welcher die Daten aus der HCl Grundswingung ($1 \leftarrow 0$) einfach in den ersten Oberton ($2 \leftarrow 0$) übertragen wurden [57]. Weiterhin werden, wenn auch für eine atmosphärische Datenbank nicht unüblich, nur die Selbstverbreiterung sowie die Luftverbreiterung angegeben. Verbreiterungskoeffizienten für Vergasungs- oder Verbrennungsprozesse fehlen komplett.

Um diese fehlenden Daten wenigstens für eine technisch interessante Absorptionslinie, die wie im Falle H^{35}Cl ($2 \leftarrow 0$) R(3) Linie gut von CO_2 und Wasser isoliert ist, zu bestimmen, wurde eine hoch aufgelöste Linienparameterbestimmung für verschiedene Stoßpartner durchgeführt. Dadurch konnte auch die Diskrepanz zwischen HITRAN08 und bereits in der Literatur vorhandenen Daten überprüft werden [58,113]. Auch sollten damit Linienparameter bestimmt werden, die näher an den Bedingungen in einem Vergasungs- oder Verbrennungsprozess liegen. Ziele der Verbreiterungsstudien

in dieser Arbeit sind folglich zum einen die Charakterisierung der Zielabsorptionslinie und zum anderen die Validierung der Messgenauigkeit des entwickelten Spektrometers auf Basis des VCSEL bei $1.74\ \mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 3.2.1). Im Zuge der Verbreiterungsstudien werden Absorptionsprofile in Abhängigkeit vom Druck und unter dem Einfluss verschiedener Fremdgase untersucht. Aus den gewonnenen Daten werden die Linienstärke und die Stoßverbreiterungskoeffizienten durch die eigene Spezies und durch andere Stoßpartner ermittelt und mit Literaturwerten verglichen. Weiterhin erfolgt für ein Stoßpartnerpaar ein Vergleich mit Verbreiterungsdaten, die mit dem in Abschnitt 2.4 vorgestellten FT-IR Spektrometer bestimmt wurden.

4.1.1 Experimentelle Rahmenbedingungen

Der Spektrometeraufbau in Abbildung 4.1 entspricht dem bereits in Abbildung 2.4 gezeigten Prinzip. Er besteht aus einem Funktionsgenerator (Agilent 33220A), welcher den Lasertreiber mit einem dreiecksförmigen, periodischen Spannungssignal versorgt. Der Lasertreiber setzt dieses Signal dann in die Strommodulation des Lasers um.

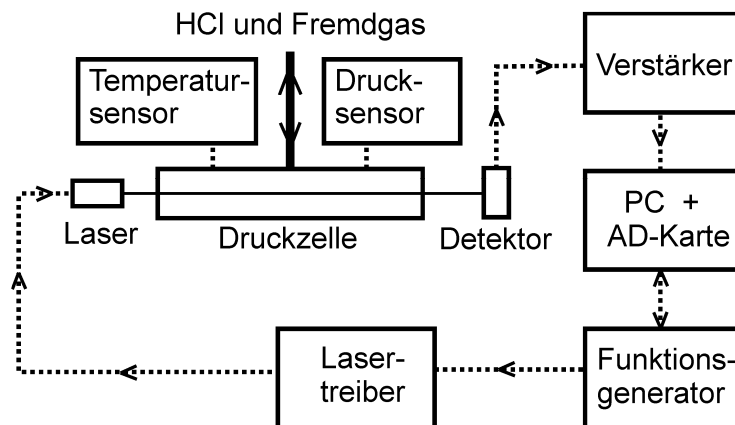


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau des VCSEL-basierten Spektrometers zur Bestimmung von Spektralparametern.

Der Laser selbst wird mit einem Peltierelement auf ca. 305 K temperaturstabilisiert. Die Kollimation des Laserstrahls erfolgt durch eine antireflex-beschichtete, asphärische Linse ($f=4.5\ \text{mm}$, Durchmesser $6.35\ \text{mm}$). Für die Bestimmung der Selbstverbreiterung, die bei Druckwerten bis 1000 hPa erfolgte, wurde der Laserstrahl durch eine $10 \pm 0.1\ \text{cm}$ lange Edelstahlzelle mit im Brewsterwinkel angeordneten Fenstern aus BK7-Glas geleitet. Diese Anordnung der Fenster verhindert eine Interferenz des durchstrahlenden Laserlichts mit sich selbst, fordert aber gleichzeitig eine sehr genaue Strahljustage, da durch die verkippte Anordnung der Brewster-Fenster schon eine geringfügig veränderte Einstellung des Laserstrahls in einer signifikanten Änderung des Absorptionsweges resultieren kann. Nach Durchlaufen des Messvolumens wurde das transmittierte Licht mit einem sphärischen Goldspiegel (Brennweite $7.5\ \text{cm}$) auf den Detektor (InGaAs, $\lambda_{\text{peak}}=1.75\ \mu\text{m}$, Durchmesser $1\ \text{mm}$) fokussiert. Das resultierende Signal wurde von einem rauscharmen Transimpedanzverstärker (Femto LCA-S, $10^3\ \text{V/A}$, $2\ \text{MHz}$ Bandbreite) erfasst, von einem 12 bit A/D-Konverter ($60\ \text{MS/s}$) digitalisiert und schließlich mit der Hilfe eines Labview-Programms ausgewertet.

Die Temperatur wurde mittels eines E-Typ-Thermoelements der Firma Newport im direkten thermischen Kontakt mit dem Edelstahlkörper der Zelle gemessen. Um eine Diskrepanz der Temperatur des Zellkörpers und der Gastemperatur ausschließen zu können, wurden alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen statisch durchgeführt. Das heißt, die Messungen wurden bei jeder Befüllung bzw. Änderung des Druckes erst nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts gestartet. Für die Messung des Innendrucks der Zelle kamen Drucksensoren des Typs Baratron (Modell 220 BHS und 220 BA, Genauigkeit 0.1%) der Firma MKS zum Einsatz. Für alle in diesem Kapitel gezeigten Druckwerte ist, wenn nicht anders beschrieben, der gemessene Gesamtdruck angegeben.

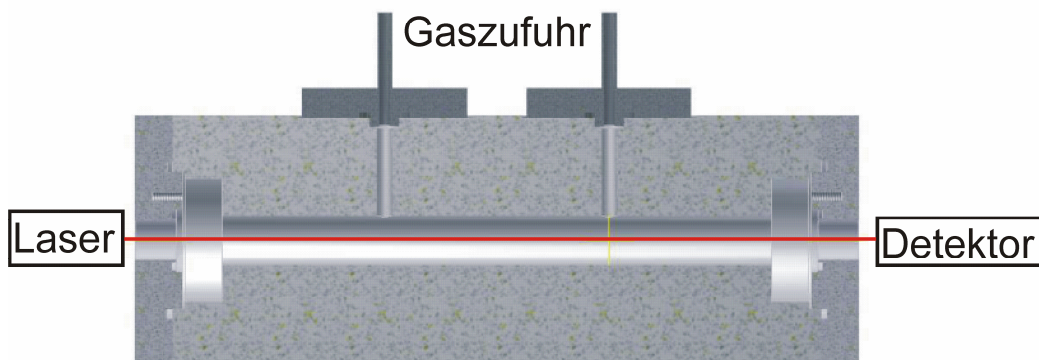
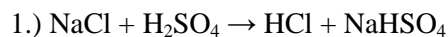


Abbildung 4.2: Technische Skizze der 24.5 cm langen Hochdruckzelle. Dargestellt ist die zentrale Längsschnittansicht. Durch die Bauweise aus massivem Aluminium ist eine hohe Druckstabilität gewährleistet.

Zur Ermittlung spektraler Daten bei Drücken über Atmosphärendruck war die Entwicklung spezieller Hochdruckzellen notwendig. Diese müssen hierfür eine hohe Druckstabilität aufweisen und ein möglichst kleines Volumen haben. Aber auch die Voraussetzungen für laserspektroskopische Messungen müssen erfüllt werden. Daher wurden spezielle Hochdruckzellen mit Längen von $L=5.5 \pm 0.1$ cm, $L=24.5 \pm 0.1$ cm und $L=82.0 \pm 0.1$ cm für einen Druckbereich von 0 - 4 MPa entwickelt und gefertigt (Abbildung 4.2). Die Zellen waren mit um 1° gekeilten Saphirfenstern ausgestattet. Die Keilung der Fenster verhindert ebenfalls eine Interferenz des durchstrahlenden Laserlichts mit sich selbst, während das Fenstermaterial Saphir aufgrund seiner hohen Festigkeit eine hohe Druckstabilität gewährleistet. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement vom Typ K der Firma Thermocoax und der Druck mit einem Hochdrucksensor vom Typ Omega PAA33X-V-30 (0 – 3 MPa absolut, 0.15% Genauigkeit) erfasst.

Für die Verbreiterungsstudien der H^{35}Cl $R(3)$ ($2 \leftarrow 0$)-Absorptionslinie unter Laborbedingungen wurde reines und wasserfreies HCl-Gas benötigt. Die erforderlichen HCl-Mengen wurden durch die Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Kochsalz nach folgenden Reaktionsgleichungen hergestellt:



Der Vorteil dieser Methode zur HCl-Gewinnung liegt darin, dass mit der verwendeten Schwefelsäure gleichzeitig ein sehr effektives Trockenmittel im Reaktionsraum vorliegt, wodurch ein ausreichend reines HCl-Gas gewonnen werden kann. Die konzentrierte H_2SO_4 wurde mittels eines Tropftrichters in einen mit NaCl befüllten Schlenk-Kolben gegeben und die Entnahme der erzeugten gasförmigen HCl über einen

Vakuumhahn geregelt. Vor der HCl-Erzeugung wurde die befüllte und evakuierte Apparatur standardmäßig dreimal ausgeheizt ($T > 100^\circ\text{C}$).

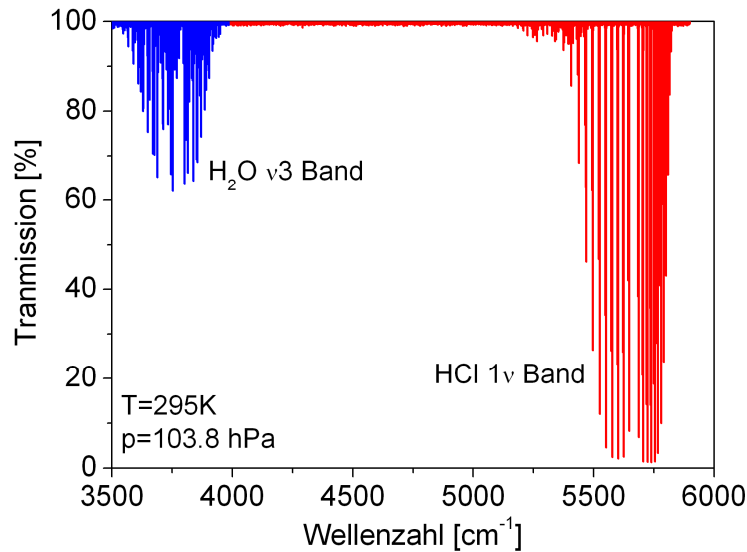


Abbildung 4.3: FT-IR-Spektrum des erzeugten HCl Gases für $p=103.8\text{ hPa}$, $T=295\text{ K}$ und $L=20.8\text{ cm}$. Der Vergleich mit Daten aus HITRAN08 ergibt einen H_2O -Volumenanteil von 0.2 Vol.%.

Die Reinheit des resultierenden HCl-Gases wurde durch absorptionsspektroskopische Messungen mit dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen FT-IR Spektrometer überprüft. Die Erfassung des Signals erfolgte mit einem MCT-Detektor (Mercury Cadmium Telluride). Die Auflösung des Gerätes wurde auf das Maximum von 0.075 cm^{-1} eingestellt. Für die Messungen wurde eine Edelstahlzelle mit 20.8 cm Länge und Saphirfenstern verwendet. Bei der Aufnahme einer Messreihe wurde die Zelle zunächst bis auf 0.5 hPa evakuiert und dann mit 100 hPa HCl-Gas befüllt. Die Zelle wurde anschließend stufenweise evakuiert und dabei die Spektren aufgenommen. Für alle Messungen war die Messzelle bei einer Temperatur von 295 K stabilisiert. Für die Konzentrationsbestimmungen von H_2O wurde ein Spektralbereich von 3500 cm^{-1} bis etwa 6000 cm^{-1} ausgewählt, da in diesem Bereich die ausgeprägten Absorptionslinien des $\text{H}_2\text{O v}_3$ Bandes auftreten.

Die Bestimmung der Obergrenze des H_2O -Anteils erfolgt durch Vergleich mit den entsprechenden Daten aus der HITRAN08-Datenbank [57]. Dabei ergibt sich für einen Druck von 100 hPa eine maximale H_2O -Konzentration von 0.2 Vol.% (Abbildung 4.3), während der maximale H_2O Anteil bei 10 hPa mit 2.0 Vol.% höher liegt. Der hohe Wasseranteil bei einem Druck von 10 hPa ist dadurch begründet, dass bei der Evakuierung an den Wänden adsorbiertes Restwasser allmählich in die Gasphase gelangt. Eine Vermeidung dieses geringen Wasseranteils bei der Evakuierung wäre nur durch einen erheblich größeren apparativen Aufwand möglich gewesen, welcher für die im Folgenden gezeigten Messungen nicht erforderlich war.

4.1.2 Bestimmung der Linienstärke

Für die Bestimmung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung der $\text{H}^{35}\text{Cl R}(3)$ ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie wurde die zuvor mehrfach evakuierte Messzelle über Edelstahlrohre mit dem HCl Gas schrittweise befüllt. Dies erfolgte in einem Druckbereich von $10 - 1000\text{ hPa}$ bei einer stabilisierten Temperatur von 293 K . In

diesem Druckbereich ergibt sich eine hohe Reinheit des erzeugten HCl-Gases mit einem Wasseranteil von maximal 2.0 Vol.%. Dieser wirkt sich daher nur unwesentlich auf die gemessenen optischen Dichten der Spektrallinie aus.

Der 1.74 μm VCSEL wurde für diese Messung bei einer Modulationsfrequenz von 10.4 Hz betrieben, um bei niedrigen Drücken (< 100 hPa) eine zusätzliche elektronische Verbreiterung der Absorptionslinie aufgrund der limitierten Bandbreite des Transimpedanzverstärkers (2 MHz) zu vermeiden.

Alle gemessenen Linienprofile wurden 10-fach gemittelt, was einer Zeitauflösung von 1 s entspricht. Die Separierung der Basislinie erfolgte durch die Anpassung eines Untergrundpolynoms 3. Ordnung. Die Linienfläche und somit die Konzentration wurde durch Anpassung eines Voigt-Linienformmodells unter Verwendung des nichtlinearen Levenberg-Marquart Algorithmus extrahiert. Hierbei wurde die Dopplerbreite aus der mit dem Thermoelement gemessenen Temperatur berechnet, um sie eindeutig von der angepassten, druckabhängigen Lorentzbreite isolieren zu können. Bei einer Temperatur von 293 K betrug die berechnete Dopplerbreite 350 MHz.

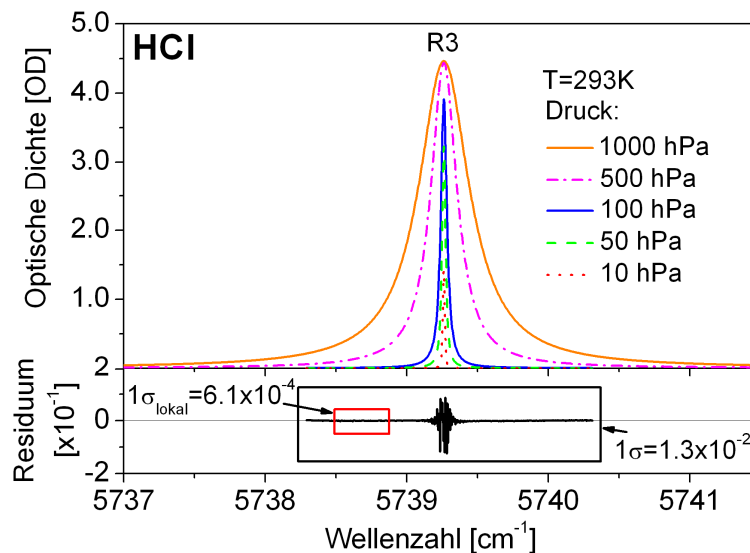


Abbildung 4.4: Gemessene und angepasste H^{35}Cl R(3) Linienprofile für reine HCl bei Drücken von 10 bis 1000 hPa zur Bestimmung der Linienstärke und des Selbstverbreiterungskoeffizienten. Für 100 hPa ist darunter das Residuum zwischen gemessenen und angepassten Daten dargestellt, was zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 300 und einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis (rot markierter Bereich) von 6400 führt.

Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und gefitteten Daten erreicht. Abbildung 4.4 zeigt einen Teil der gemessenen Linienprofile bei verschiedenen Drucktufen für reines HCl-Gas und demonstriert darüber hinaus auch den weiten Abstimmbereich des verwendeten 1.74 μm VCSEL.

Für einen Druck von 100 hPa ist darunter das Residuum zwischen Messung und Voigt-Fit dargestellt. Die Güte eines Spektrometers wird durch die minimal nachweisbare optische Dichte (OD) beschrieben und gibt in Form der optischen Auflösung die kleinste nachweisbare Schwächung des Messstrahls als Standardabweichung des Residuums an. Somit kann aus dem Verhältnis zwischen der Absorption am Linienmaximum und dem Residuum zwischen Modell und Experiment das experimentelle Signal-Rausch-Verhältnis ermittelt werden. Dieses kann auf diesem Weg für jedes in dieser Arbeit gemessene Absorptionsprofil bestimmt werden. In diesem Fall lässt sich eine optische Auflösung (1σ) von $1.3 \cdot 10^{-2}$ und damit ein Signal-Rausch-Verhältnis von 300 ableiten.

Werden die Anteile des Residuums außerhalb des Maximums der Absorptionslinie, die durch statistisches Rauschen bestimmt sind, betrachtet, lassen sich noch weit bessere, lokale Signal-Rausch-Verhältnisse ableiten (rot markierter Bereich des Residuums in Abbildung 4.4). Diese optimalen Signal-Rausch-Verhältnisse zeigen die tatsächlich erreichbare optische Auflösung des Spektrometers, da die Residualstruktur in der Linienmitte nicht vom Voigt-Linienmodell beschrieben werden kann. Für das gezeigte Residuum resultiert daraus ein lokales Signal-Rausch-Verhältnis von 6400.

In Abbildung 4.5 sind alle Residuen für die in Abbildung 4.4 gezeigten Druckstufen dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Druckabhängigkeit der Residualstrukturen, wobei die größten Abweichungen stets im Bereich des Linienmaximums liegen. Bei sehr niedrigen Drücken unterhalb von 100 hPa muss für eine bessere Beschreibung der Messdaten für die dominierende Dopplerbreite der Effekt des Dicke-Narrowing berücksichtigt werden. Dieser besagt, dass die Linienbreite bei derselben Temperatur deutlich geringer sein kann, als es die Berechnung über die Dopplerbreite ergeben würde. Für eine genauere Erklärung wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [114]. Eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten, vor allem in den Bereichen der Linienmaxima, kann mit komplexeren Linienmodellen erzielt werden. Dabei werden neben inelastischen Kollisionen der Stoßpartner auch elastische, die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle ändernde Stöße in Betracht gezogen. Ein Beispiel hierfür ist das Galatry-Profil [115,116], welches zusätzliche Parameter für die Anpassung des Linienprofils zur Verfügung stellt, gleichzeitig aber einen erhöhten Rechenaufwand bedeutet. Die absoluten Abweichungen zwischen den gezeigten experimentellen Daten und den angepassten Linienprofilen betragen im Vergleich zu den maximalen optischen Dichten im Extremfall jedoch nur wenige Prozent. Damit ist das Voigt-Modell für die weitere Auswertung geeignet, da der Einfluss dieser Abweichungen auf die Bestimmung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung nur gering ist.

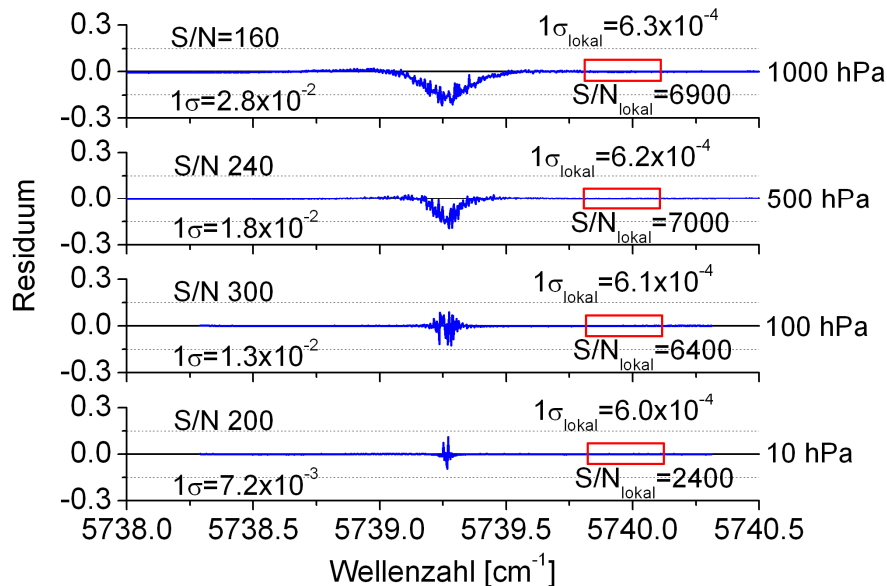


Abbildung 4.5: Residuen zwischen Voigt-Modell und Messdaten für die H^{35}Cl R(3) Linienprofile bei 10 hPa, 100 hPa, 500 hPa und 1000 hPa. Angegeben sind die jeweils erreichten optischen Auflösungen und das daraus folgende Signal-Rausch-Verhältnis. Weiterhin sind für jedes Residuum zusätzlich die entsprechenden lokalen optischen Auflösungen und Signal-Rausch-Verhältnisse angegeben.

Die Linienstärke $S(T)$ wird aus dem Partialdruck $c_{\text{HCl}}(p)$, dem Gesamtdruck p , der Absorptionslänge L und dem integrierten Absorptionssignal entsprechend Gleichung (2.28) folgendermaßen berechnet:

$$(4.1) \quad S(T) = -\frac{1}{n_{\text{HCl}} \cdot L} \int \ln \frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t)} \frac{\partial \nu}{\partial t} d\nu$$

Für eine bessere Vergleichbarkeit des Ergebnisses erfolgt weiterhin die Umrechnung der ermittelten Linienstärke auf die in der HITRAN08 Datenbank verwendete Standardtemperatur T_0 von 296 K entsprechend Gleichung (2.12) unter Vernachlässigung des letzten Quotienten:

$$(4.2) \quad S(T) = S(T_{\text{Mess}}) \frac{Q(T_{\text{Mess}})}{Q(T)} e^{-\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Mess}}} \right)}$$

Zur Berechnung von $S(T)$ ist somit die Kenntnis der temperaturabhängigen Zustandssumme $Q(T)$ und des Grundzustandes E_i des Übergangs erforderlich. Während E_i in HITRAN08 angegeben wird, kann die Berechnung der temperaturabhängigen Zustandssumme $Q(T)$ in einem vorgegebenen Temperaturintervall näherungsweise durch ein Polynom 3. Grades erfolgen:

$$(4.3) \quad Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Die Koeffizienten a , b , c und d können für HCl sowie für viele andere Gase aus einer Veröffentlichung von Gamache *et al.* entnommen werden [117]. Darin wird die maximale Abweichung der durch das Polynom wiedergegebenen und exakt berechneten Zustandssumme im Temperaturbereich von 70 bis 500 K mit einer relativen Unsicherheit von 0.04% angegeben.

Durch dieses Vorgehen ergibt sich die Linienstärke $S(T_0)$ der H^{35}Cl $R(3)$ ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie zu $12.53 (11) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})$. Die relative Unsicherheit von 0.9% wird aus der statistischen Abweichung (1σ) der für jeden Druckwert bestimmten Linienstärke berechnet. Dieses Ergebnis weicht deutlich von dem in der Liniendatenbank HITRAN08 hinterlegten Wert ab. Es steht aber in guter Übereinstimmung mit dem Wert von De Rosa *et al.*, die diesen und die im Folgenden genannten Werte ebenfalls mittels der Laserspektroskopie ermittelt haben. Im Falle der Linienstärke wurde dies bei einem Druck von 1.3 hPa durchgeführt [113] (siehe Tabelle 4.1).

	Diese Arbeit	De Rosa <i>et al.</i>	HITRAN08
$S(T_0) [10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})]$	12.53 (11)	12.60 (40)	11.60 (58)
relative Unsicherheit [%]	0.9	3.2	5.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+0.6	-8.0

Tabelle 4.1: Vergleich des Messergebnisses für die Linienstärke $S(T_0)$ der H^{35}Cl $R(3)$ ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie mit HITRAN08 und der Literatur.

Die in dieser Arbeit erzielte, dreimal so kleine relative Unsicherheit von nur 0.9% demonstriert im Vergleich zu der relativen Unsicherheit von 3.2% von De Rosa *et al.* sehr deutlich die Genauigkeit des entwickelten VCSEL Spektrometers.

4.1.3 Bestimmung der Selbstverbreiterung

Der Selbstverbreiterungskoeffizient γ_{HCl}^0 wurde durch die Auswertung der druckabhängigen Lorentzanteile der Gesamtliniensbreiten für die verschiedenen Druckstufen ermittelt (Abbildung 4.6). Dazu wurden Voigt-Linienprofile mit aus der gemessenen Temperatur berechneten Dopplerbreiten an die Messdaten angepasst (Abbildung 4.4).

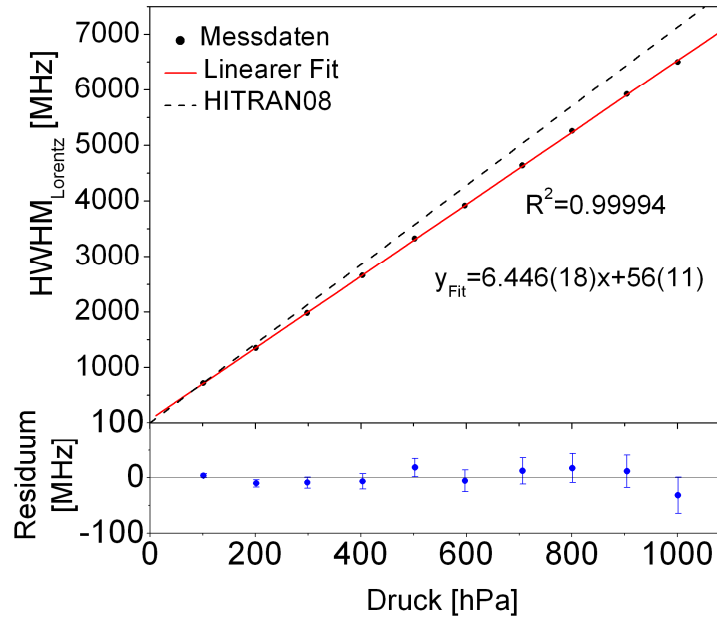


Abbildung 4.6: Gemessene Lorentz-Halbwertsbreiten für die druckabhängige Selbstverbreiterung im Vergleich zum Wert in HITRAN08. Darunter sind das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit sowie die Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte angegeben.

Im Druckbereich unter 100 hPa sind die Veränderungen in der Gesamtliniensbreite gering, da in diesem Bereich der Anteil der Dopplerverbreiterung größer ist als der Anteil der Lorentzbreite. Bei einem Druck von 10 hPa beträgt die Lorentz-Halbwertsbreite 120 MHz im Vergleich zu 350 MHz für die Gaußbreite bei 293 K. Für Drücke oberhalb 100 hPa steigt die Gesamtliniensbreite deutlich an. Die jeweiligen Lorentz-Halbwertsbreiten sind in Abbildung 4.6 graphisch dargestellt. Die Druckabhängigkeit der Lorentzbreite bei HCl-HCl Stößen ist durch den Selbstverbreiterungskoeffizienten γ_{HCl}^0 beschrieben (siehe Gleichung 2.18):

$$(4.4) \quad \gamma_{\text{HCl}} = \gamma_{\text{HCl}}^0 P_{\text{HCl}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^s$$

Der Druckfehler des Messgerätes beträgt 0.1% des Maximalwertes von 1000 hPa und ist somit nicht in der Graphik zu erkennen. Da die Konzentration des verwendeten HCl-Gases sehr genau bestimmt wurde, trägt zur Unsicherheit der einzelnen Lorentzbreiten im Wesentlichen die Unsicherheit aus der softwarebasierten Anpassung der Lorentzbreite bei. Diese beträgt maximal 0.5% für die jeweiligen Druckwerte. Dies

zeigt sich auch in der in Abbildung 4.5 dargestellten, sehr guten Übereinstimmung der Messdaten mit den Linienprofilen außerhalb der Linienmaxima. Um diese Unsicherheitsbereiche in Abbildung 4.6 darstellen zu können, sind sie mit dem Residuum aus linearem Fit und Messung aufgetragen.

Die gemessenen Breiten zeigen eine sehr lineare Druckabhängigkeit, die mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurde. Dabei nimmt das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression, mit einem Maximum von 1 für eine ideale Gerade, einen Wert von $R^2=0.9994$ an. Das heißt: Je weniger die Daten um die lineare Anpassung streuen, desto genauer ist das Modell. Die absoluten Abweichungen zwischen den Messdaten und dem Fit liegen bei maximal 31 MHz für die bei 1000 hPa gemessene Lorentz-Linienbreite von 6500 MHz und damit unterhalb der Unsicherheiten der einzelnen Messwerte von 0.5%. Der lineare Zusammenhang selbst ist physikalisch wie folgt beschrieben:

$$(4.5) \quad \gamma_{HCl} = \gamma_{HCl}^0 p_{HCl} \left(\frac{T_0}{T} \right)^s + \gamma_{Laser}$$

Der Wert γ_{Laser} ist der y-Achsenabschnitt des linearen Fits durch Extrapolation und beschreibt bei einer sehr genauen Messung die Linienbreite des verwendeten $1.74 \mu\text{m}$ VCSEL. Im Idealfall würde der y-Achsenabschnitt einen Wert von 0 annehmen. Da der Laser selbst aber eine endliche Linienbreite besitzt (siehe Abschnitt 2.2), resultiert hieraus bei einer sehr hohen Messgenauigkeit dessen Linienbreite. Der y-Achsenabschnitt dieser Messung beträgt 56 (11) MHz und ist mit dem Ergebnis anderer Autoren für die Linienbreite eines ähnlichen VCSEL vergleichbar [118]. Diese fanden für einen VCSEL bei $1.55 \mu\text{m}$, für Betriebstemperaturen zwischen 10°C und 50°C und Ausgangsleistungen zwischen 0.1 mW und 1 mW, spektrale Bandbreiten zwischen 20 MHz und 100 MHz.

Der Selbstverbreiterungskoeffizient wurde zu $\gamma_{HCl}^0 = 6.446 (18) \cdot 10^{-2} \text{ MHz/Pa}$ bestimmt. Dies entspricht $\gamma_{HCl}^0 = 0.21787 (61) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ in der in HITRAN08 üblichen Schreibweise. Aufgrund der hervorragenden Linearität der Messwerte wird der relative Fehler des Selbstverbreiterungskoeffizienten allein aus der Unsicherheit der linearen Anpassung bestimmt.

Das Ergebnis dieser Arbeit stimmt gut mit dem Wert von De Rosa *et al.* überein [113] (siehe Tabelle 4.2). Aber auch hier weist das in dieser Arbeit vorgestellte Ergebnis eine dreimal höhere Genauigkeit auf, was auf den über sechsmal so hohen Druckbereich der gezeigten Messung zurückgeführt werden kann. Daher verifiziert diese Arbeit auch die Diskrepanz von fast 10% des Wertes von De Rosa *et al.* gegenüber der HITRAN08 Liniendatenbank. Dieser Sachverhalt war jedoch zu erwarten, da die Verbreiterungsdaten in HITRAN08 einfach vom Grundschwingungsband ($1 \leftarrow 0$) in den ersten Oberton ($2 \leftarrow 0$) übertragen wurden.

	Diese Arbeit	De Rosa <i>et al.</i>	HITRAN08
$\gamma_{HCl}^0 [\text{cm}^{-1}/\text{atm}]$	0.21787 (61)	0.21710 (220)	0.2410 (482)
Druckbereich [hPa]	10-1000	60-150	-
relative Unsicherheit [%]	0.3	1.0	20.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	-0.4	+9.6

Tabelle 4.2: Vergleich des Messergebnisses für die Selbstverbreiterung γ_{HCl}^0 der H^{35}Cl R(3) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie mit HITRAN08 und der Literatur.

4.1.4 Hochdruckfremdverbreiterung von HCl mit N₂, He und O₂

Zur vollständigen Charakterisierung der H³⁵Cl R(3) Absorptionslinie wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal die Fremdverbreiterungskoeffizienten mit Helium (He), Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) in einem Druckbereich von 100 hPa bis 1 MPa bestimmt. Hierfür wurde die Hochdruckzelle zunächst mit 150 hPa reiner HCl befüllt und anschließend der Druck durch Zugabe des Fremdgases auf 1 MPa erhöht. Die Messung der einzelnen Profile wurde dann durch schrittweises Abpumpen der Zelle bis auf 100 hPa durchgeführt.

Während der Messungen betrug die Lasermodulationsfrequenz 139.8 Hz. Dies diente der Erhöhung der optischen Auflösung und damit der Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Linienprofile wurden 25-fach gemittelt, was – aufgrund der höheren Modulationsfrequenz – abermals einer Zeitauflösung von 1 s entspricht. Die gemessenen Daten wurden mit dem Voigt-Linienmodell angepasst und dabei die Dopplerbreiten mit der gemessenen Temperatur berechnet. Aufgrund der sehr hohen Linienbreiten bei Druckwerten oberhalb von 0.1 MPa wurde für die Auswertung der Linienprofile ein Multilinen-Voigt-Modell benutzt, um die spektrale Überlappung der direkt benachbarten Absorptionslinien H³⁷Cl R(3), H³⁵Cl R(2), H³⁷Cl R(4) und H³⁵Cl R(4) zu berücksichtigen. Diese Linien wurden mit Daten aus HITRAN08 berechnet, da sie außerhalb des erfassbaren Wellenlängenbereiches liegen. Dieses Vorgehen resultierte in einem 50% besseren Signal-Rausch-Verhältnis und einer erhöhten Genauigkeit, sowohl für die Bestimmung der Druckverbreiterung als auch der HCl Konzentration.

Abbildung 4.7 zeigt die gemessenen und angepassten Linienprofile mit N₂ als verbreiterndem Gas in einem Druckbereich von 100 hPa bis 1 MPa.

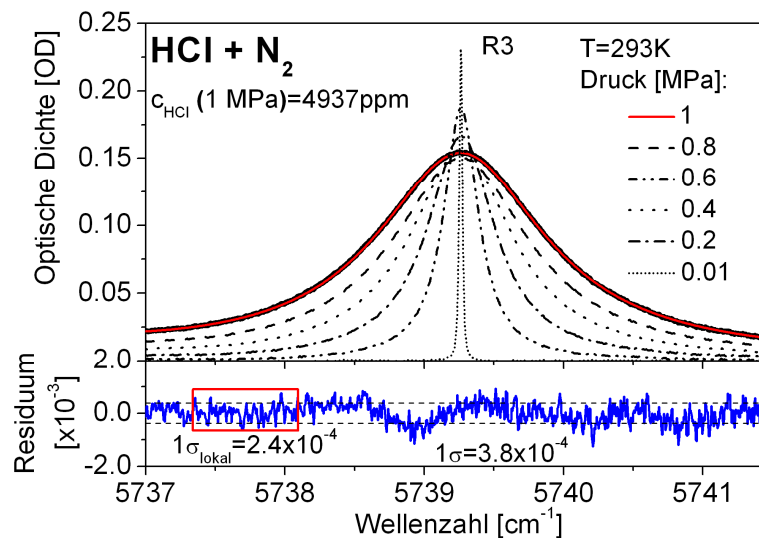


Abbildung 4.7: Gemessene Linienprofile in N₂ bei Druckstufen von 100 hPa bis 1 MPa zur Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{N_2}^0$. Für 1 MPa ist darunter das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten aufgetragen, was zu einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis von 640 führt.

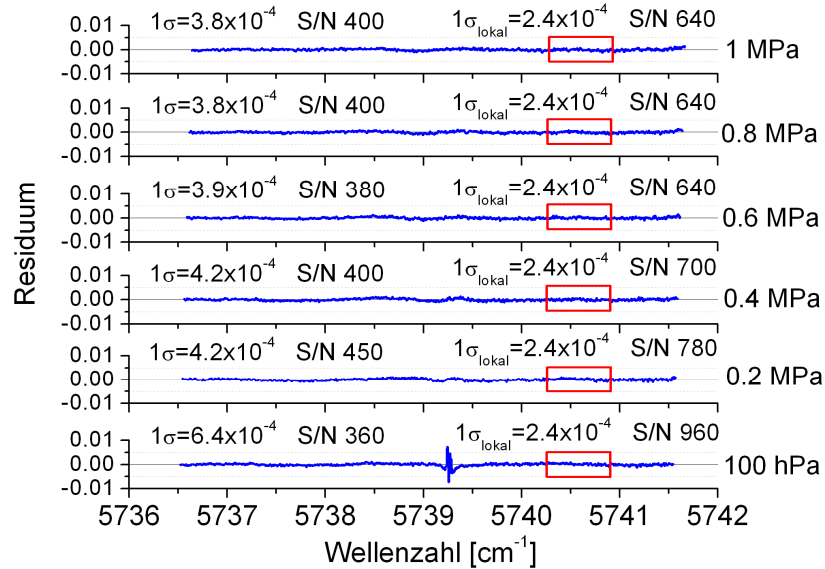


Abbildung 4.8: Residuen zwischen angepasstem Multilinien-Voigt-Modell und Messdaten der H^{35}Cl R(3) Linienprofile für die Bestimmung der Fremdverbreiterung mit N_2 bei 100 hPa, 0.2 MPa, 0.4 MPa, 0.6 MPa, 0.8 MPa und 1 MPa.

Die gemessenen Absorptionsprofile stimmen sehr gut mit dem Multilinien-Voigt-Modell überein. Typische HCl Konzentrationen waren 4937 ppm (engl. Parts per million) für 1 MPa. Die typischen mittleren Residuen lagen bei 10^{-4} . Sogar für den Fall der N_2 -Verbreiterung, die den stärksten Verbreiterungseffekt zeigte, konnte eine mittlere optische Auflösung (1σ) von $3.8 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden, was einem guten Signal-Rausch-Verhältnis von 400 entspricht.

In Abbildung 4.8 sind die Residuen zwischen angepasstem Modell und Messdaten für einen Teil der angefahrenen Druckstufen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die optische Auflösung mit steigendem Druck deutlich verbessert. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das verwendete Multilinien-Voigt-Modell für hohe Drücke sehr gut anwendbar ist. Das Residuum bei einem Druck von 100 hPa zeigt - vergleichbar mit den für die Selbstverbreiterung bestimmten Profilen - die größte Abweichung im Bereich der Linienmitte. Trotzdem kann auch hier ein Signal-Rausch-Verhältnis von 360 erreicht werden.

Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 zeigen gemessene Linienprofile für He und O_2 als verbreiternde Gase bei einem Druck von 1 MPa.

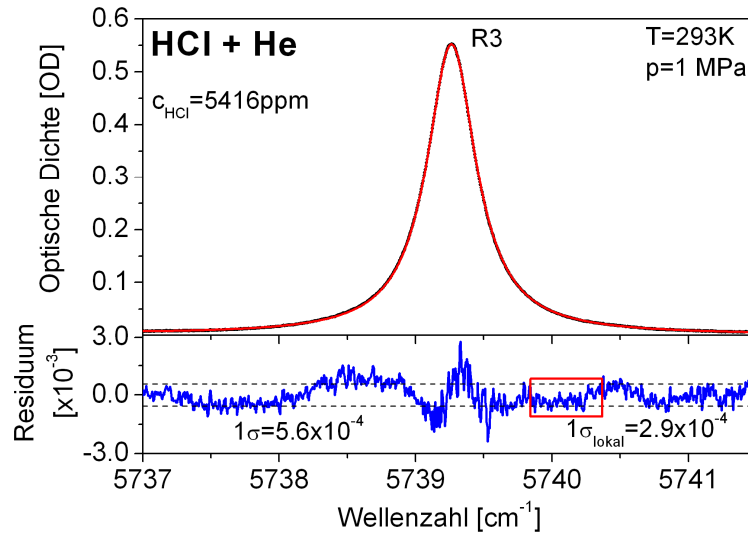


Abbildung 4.9: Gemessene Linienprofile in He bei einem Druck 1 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1000 und einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis von 1950.

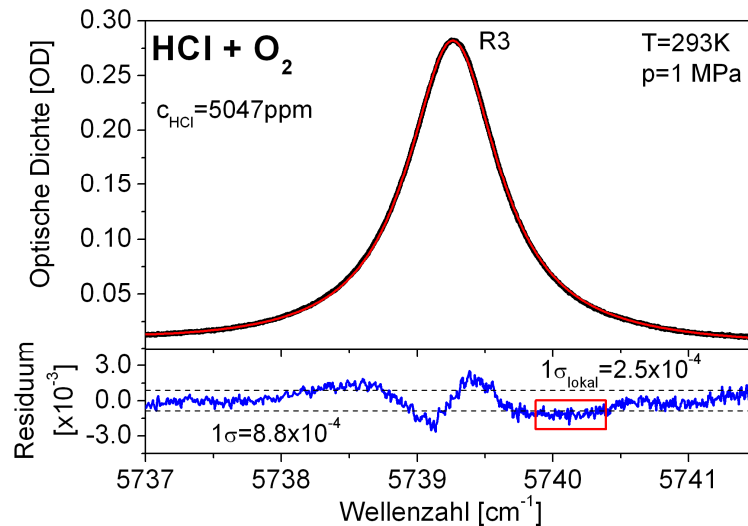


Abbildung 4.10: Gemessene Linienprofile in O₂ bei einem Druck 1 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 325 und einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis von 1150.

Für O₂ ergibt sich ein Signal-Rausch-Verhältnis von 325 und für He sogar ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1000. Die Darstellung der Residuen von HCl mit He und O₂ für niedrigere Druckwerte sind der Übersicht halber dem Anhang zu entnehmen. Für HCl mit He ergibt sich die gleiche Schlussfolgerung wie im Falle von HCl mit N₂. Nur für HCl mit O₂ sinkt die optische Auflösung für die Residuen von 0.2 MPa bis 1 MPa. Werden für alle gemessenen Profile die lokalen Signal-Rausch-Verhältnisse wie im Falle der Selbstverbreiterung betrachtet, resultieren hieraus bei einem Druck von jeweils 1 MPa Werte von 640 für N₂, 1950 für He und 1150 für O₂.

Die Fremdverbreiterungskoeffizienten wurden mit Hilfe von Gleichung (2.19) berechnet. Die Selbstverbreiterung fanden mit dem in Abschnitt 4.1.2 bestimmten Selbstverbreiterungskoeffizienten γ_{HCl}^0 Berücksichtigung. Der für die Korrektur notwendige Partialdruck des HCl Gases wurde unter Verwendung der gemessenen Linienfläche und der Linienstärke $S(T)$ an jedem Druckpunkt bestimmt. Die sich ergebenden Verbreiterungskoeffizienten wurden auf die HITRAN08 Standard-

temperatur korrigiert. Nach Abziehen der Selbstverbreiterung können die Fremdverbreiterungskoeffizienten durch Auftragen der fremdverbreiterten Linienbreiten gegen den Partialdruck des Fremdgasen extrahiert werden (Abbildung 4.11, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13).

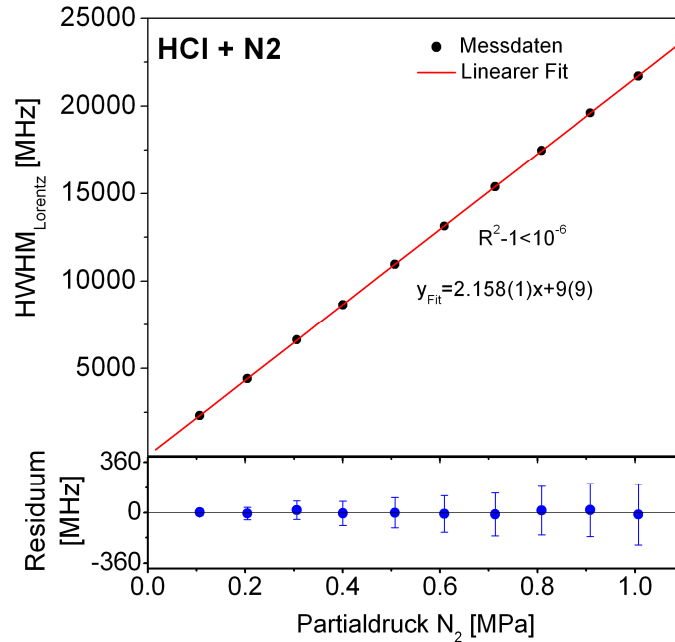


Abbildung 4.11: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie in N_2 für einen Druckbereich von 100 hPa-1.0 MPa. Darunter sind das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit sowie die Unsicherheiten der Messwerte angegeben.

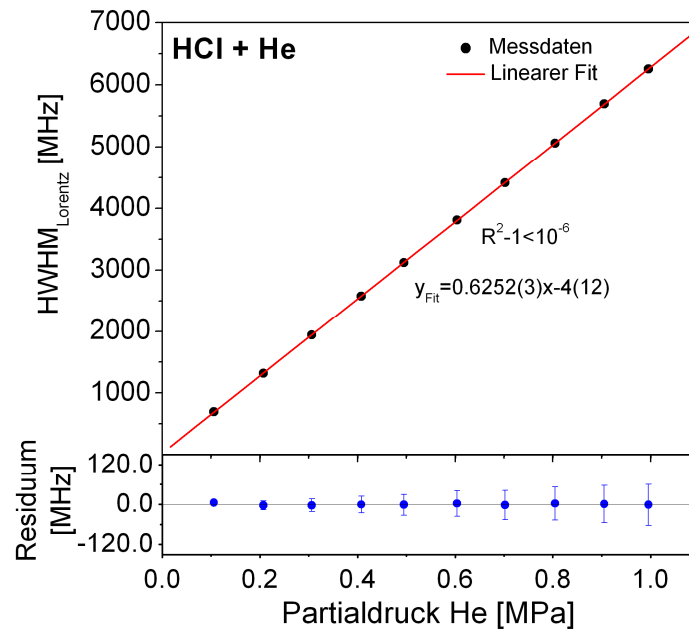


Abbildung 4.12: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten in He für einen Druckbereich von 100 hPa-1.0 MPa. Darunter sind das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit sowie die Unsicherheiten der Messwerte angegeben.

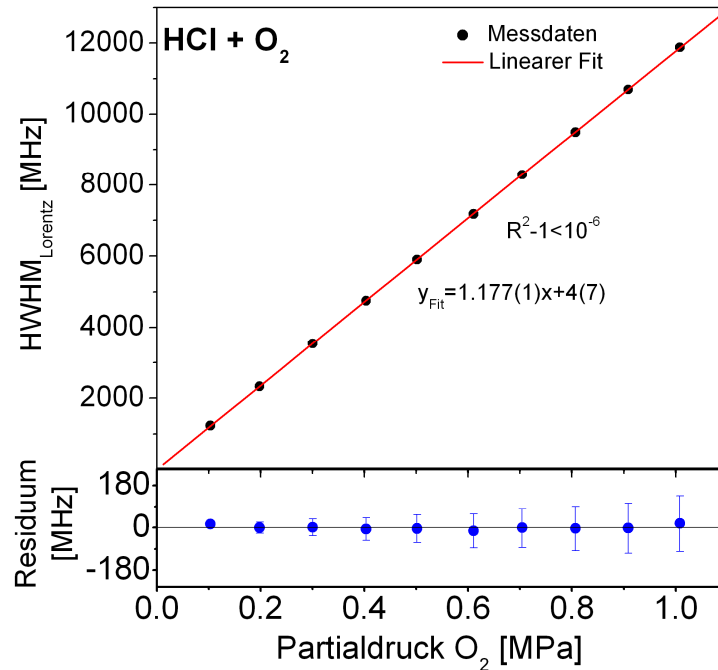


Abbildung 4.13: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten in O_2 für einen Druckbereich von 100 hPa-1.0 MPa. Darunter sind das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit sowie die Unsicherheiten der Messwerte angegeben.

Für alle drei Spezies wurde eine exzellente Übereinstimmung der Messdaten mit der linearen Anpassung festgestellt ($R^2 - 1$ besser als 10^{-6} in allen drei Fällen). Mit y-Achsenabschnitten von -4 (12) MHz für He, 9 (9) MHz für N_2 und 4 (7) MHz für O_2 stellen die Geraden faktisch Ursprungsgeraden dar. Dies liegt daran, dass die in Abschnitt 4.1.2 bestimmte Laserlinienbreite von den jeweiligen Messwerten subtrahiert wurde. Aufgrund der großen Linienbreiten wurde die maximale Unsicherheit für die softwarebasierte Bestimmung der Lorentzbreite aus dem angepassten Linienmodell zu 1% bestimmt. Die jeweiligen Unsicherheitsbereiche sind in den entsprechenden Graphen zusammen mit dem Residuum aus linearem Fit und den Messwerten dargestellt. Die Unsicherheiten, die sich aus der Genauigkeit des Druckmesswertgebers ergeben, sind zu klein, um sie in den Graphen sichtbar zu machen. Alle Fremdverbreiterungskoeffizienten, Unsicherheiten sowie der Vergleich mit Literaturwerten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Unsicherheiten für die Fremdverbreiterungskoeffizienten sind aus den Unsicherheiten der linearen Anpassung angegeben.

	Diese Arbeit	Literatur
$\gamma_{HCl-N_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.07292 (5)	0.07530 (60)
Druckbereich [MPa]	0.01 - 1	0.01 - 0.047
relative Unsicherheit [%]	0.07	0.8
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+3.2
γ_{HCl-He}^0 [cm ⁻¹ /atm]	0.02113 (1)	0.02210 (40)
Druckbereich [MPa]	0.01 - 1	0.026 - 0.1
relative Unsicherheit [%]	0.05	1.8
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+4.4
$\gamma_{HCl-O_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.03978 (6)	0.04010 (40)
Druckbereich [MPa]	0.01 - 1	0.023 - 0.084
relative Unsicherheit [%]	0.15	1.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+0.8

Tabelle 4.3: Vergleich der Messergebnisse mit Literaturdaten für die Fremdverbreiterungskoeffizienten der H³⁵Cl R(3) Absorptionslinie mit He, N₂ und O₂.

Es zeigen sich signifikante Abweichungen von 3.2% für N₂, 4,4% für He und 0.8% für O₂ zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Werten von De Rosa *et al* [113]. Die relativen Unsicherheiten der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte sind zwischen 7 und 40mal kleiner als in der Literatur. Die zum Teil hohen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass die in der Literatur beschriebenen Messungen in einem sehr viel kleineren Druckbereich durchgeführt wurden (nur bis maximal 0.1 MPa). Dies führt zu der Problematik eines höheren Beitrages der Selbstverbreiterung zur Gesamtliniensbreite, welche notwendig ist, um die Fremdverbreiterungskoeffizienten korrekt berechnen zu können. Die Messungen in dieser Arbeit wurden für Druckstufen bis 1 MPa und bei sehr viel niedrigeren HCl Konzentrationen durchgeführt, weshalb sie nur eine geringfügige Sensitivität für den Beitrag der Selbstverbreiterung aufweisen, der trotzdem Berücksichtigung fand. Weiterhin ist in der Veröffentlichung von De Rosa *et al* nicht geklärt, ob die ermittelten Werte temperaturkorrigiert wurden.

Aufgrund der hohen Güte dieser Messungen wurden die Ergebnisse erfolgreich im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht [119].

Vergleich mit FT-IR basierten Messdaten

Der Hauptvorteil der FT-IR basierten Spektroskopie besteht in der Möglichkeit, effizient quantitative Linienparameter für komplette Molekülbanden zu bestimmen. Dies wird im Folgenden zu Vergleichszwecken anhand der Fremdverbreiterung von HCl mit Stickstoff (N₂) beschrieben.

Die FT-IR Messungen erfolgten dabei unter Verwendung der Faserkopplung und des externen Detektors (siehe Abschnitt 2.4). Somit war es möglich den bereits für die laserbasierten Messungen verwendeten Experimentaufbau (Hochdruckzelle, Druckmessung,...) zu verwenden. Für die Bestimmung der Fremdverbreiterung von HCl mit N₂ wurde die Hochdruckzelle bei 293 K temperaturstabilisiert, mit 150 hPa HCl befüllt und der Druck anschließend durch Zugabe von N₂ schrittweise bis 1.1 MPa erhöht. Durch den weiten Spektralbereich des FT-IR Spektrometers konnte die Messung trotz des hohen Drucks über den kompletten R-Zweig des 1. Obertons von HCl erfolgen.

In Abbildung 4.14 ist das gemessene und das angepasste Spektrum sowie das sich daraus ergebende Residuum bei einem Druck von 1.1 MPa und einer Temperatur von 293 K dargestellt. Die vom Fitalgorithmus zu bestimmenden, freien Parameter waren hierbei die HCl Konzentration sowie die individuellen Fremdverbreiterungskoeffizienten für jede HCl Linie. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und angepassten Daten. Die erreichte optische Auflösung (1σ) von $2.3 \cdot 10^{-4}$ ermöglicht dabei ein Signal-Rausch-Verhältnis von 73. Die HCl Konzentration wurde bei dieser Messung zu 0.54 Vol.% bestimmt.

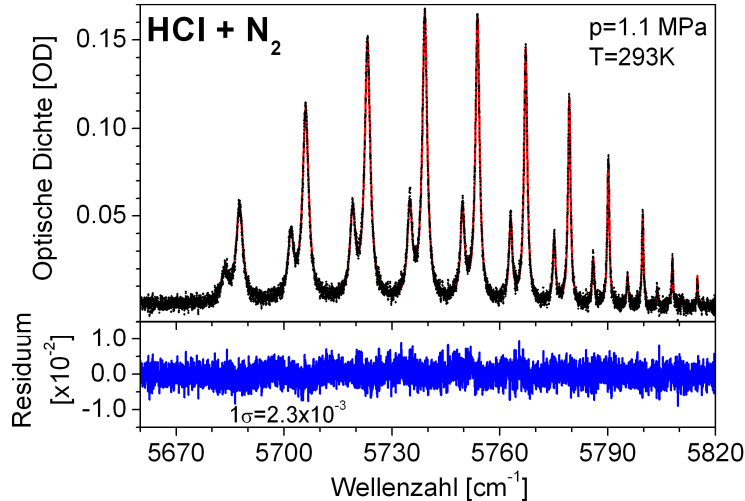


Abbildung 4.14: Mittels FT-IR Spektroskopie gemessenes Absorptionsprofil des R-Zweigs im 1. Oberton von HCl in N_2 bei einem Druck von 1.1 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und angepassten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 73. Anhand dieser Daten können die Fremdverbreiterungskoeffizienten bestimmt werden.

Weiterhin kann aus den angepassten Daten die Druckverbreiterung aller beteiligten Absorptionslinien bestimmt werden. In Abbildung 4.15 sind die Messwerte für das Hauptisotop $H^{35}Cl$ aufgetragen.

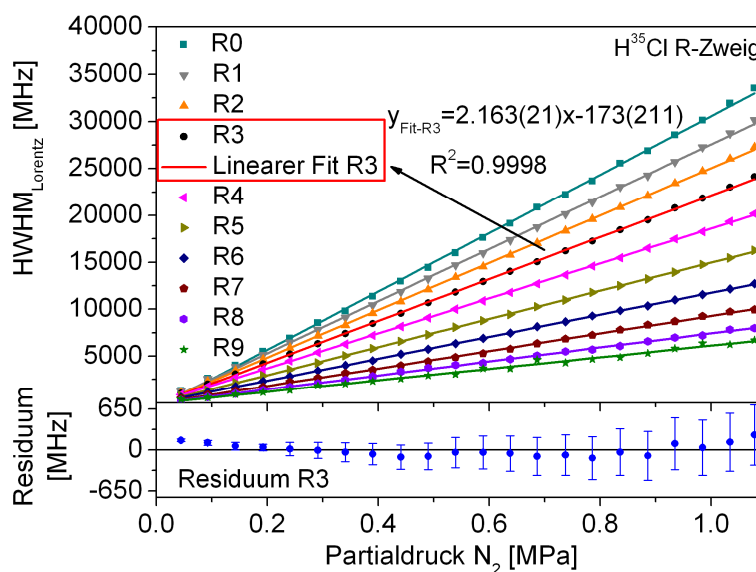


Abbildung 4.15: Mit dem FT-IR Spektrometer bestimmte, druckabhängige Linienbreiten für den kompletten R-Zweig im 1. Oberton des $H^{35}Cl$ Isotops zwischen 500 hPa und 1.1 MPa. Darunter sind für die $H^{35}Cl$ R(3) Linie das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit sowie die Unsicherheiten der Messwerte angegeben.

Aus den an die Messwerte angepassten Geraden ergeben sich der jeweilige Verbreiterungskoeffizient der betreffenden Linie sowie die zugehörige Unsicherheit. In Abbildung 4.15 ist zusätzlich das Residuum zwischen dem linearen Fit und den Messdaten für die H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie angegeben. Darin sind auch die Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte enthalten. Diese betrugen maximal 2% und waren maßgeblich durch die Fitunsicherheit bestimmt. Die Residuen und Unsicherheiten für die anderen Linien des HCl R-Zweiges sind im Anhang zu sehen. In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse für die Fremdverbreiterungskoeffizienten gegen die Rotationsquantenzahl J aufgetragen. Weiterhin ist für die H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie der Vergleich mit der lasergestützten Messung dargestellt.

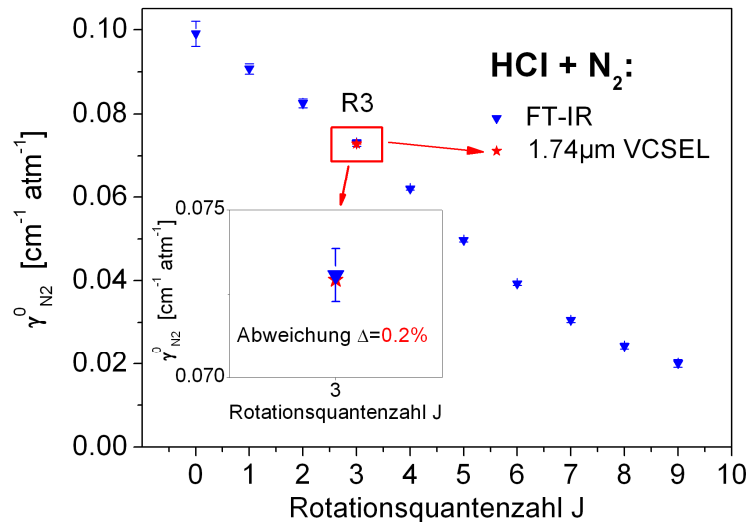


Abbildung 4.16: Mittels FT-IR Spektroskopie gemessene Fremdverbreiterungskoeffizienten für den R-Zweig des 1. Obertons von H^{35}Cl in N_2 im Vergleich zur lasergestützten Messung.

Für die H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie wurde ein Fremdverbreiterungskoeffizient von $\gamma_{\text{HCl-N}_2, \text{FT-IRS}}^0 = 0.07306(78) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ bestimmt. Die sehr kleine Unsicherheit von nur 1.0% ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der Fitgeraden und den gemessenen Werten mit $R^2 = 0.9998$. Der direkte Vergleich mit der lasergestützten Messung ergibt eine Abweichung von nur 0.2% zwischen den beiden Werten, welche somit innerhalb der jeweiligen Unsicherheiten übereinstimmen. Dies beweist sowohl die hohe Güte der mit dem FT-IR Spektrometer durchgeführten Messung als auch die der laserbasierten Messungen.

4.2 Spektralparameter für CO

Das Absorptionsspektrum von CO ist eines der am besten untersuchten Spektren. Linienstärken und -breiten der CO Absorptionsbanden wurden mit praktisch allen in der Spektroskopie verfügbaren Messmethoden bestimmt. Bereits 1949 wurden die Grundlagen zur theoretischen Berechnung von Verbreiterungskoeffizienten gelegt, welche später auch für das CO Molekül durchgeführt werden konnten [120-122]. Eine erste experimentelle Bestimmung der Fremdverbreiterung wurde bereits 1951 von Penner und Weber mit einer Kombination aus Berechnungen und Absorptionsmessungen vorgenommen [123]. Bis heute wurde so eine Vielzahl von Untersuchungen, besonders für die CO Grundschiwingung, realisiert (beispielsweise [124-145]). Für den 1. und 2. Oberton gibt es ebenfalls zahlreiche Untersuchungen,

welche zum Teil bereits mit abstimmbaren Diodenlasern durchgeführt wurden [146-154].

Für die gemessenen Werte der erwähnten Studien gibt es jedoch nahezu keine Untersuchungen zu Verbreiterungskoeffizienten für Druckwerte über Atmosphärendruck. Der Vorteil der Bestimmung über einen weiten Druckbereich liegt darin, dass mehr und höhere Werte für die gemessenen Linienbreiten zur Verfügung stehen. Dies resultiert in einer genaueren Anpassung der Geraden an die Messwerte und führt somit zu einem präziseren Ergebnis. Für die in Abschnitt 3.1.3 ausgewählte CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie wurden die Fremdverbreiterungskoeffizienten für verschiedene vergasungs- und verbrennungsrelevante Gase für Druckwerte bis zu 1 MPa bestimmt. Die Linienstärke und die Selbstverbreiterung erfolgten bei einem Druck von 100 hPa bis 1000 hPa.

Die Ergebnisse für die Linienstärke und die Fremdverbreiterung werden mit den in der HITRAN08 Datenbank hinterlegten Daten verglichen [57]. Diese stammen im Falle des 1. Obertons aus einer Veröffentlichung von Brault *et al.* aus dem Jahr 2003, die hierfür eine Messung mit einem hochauflösenden (0.01 cm^{-1}) FT-IR Spektrometer durchgeführt haben [153]. Der Vergleich für die bestimmten Fremdverbreiterungskoeffizienten erfolgt mit den Ergebnissen verschiedener Publikationen, die an entsprechender Stelle genannt werden.

4.2.1 Experimentelle Rahmenbedingungen

Der grundsätzliche Experimentaufbau entsprach dem in Abbildung 4.1 gezeigten Prinzip (siehe auch Beschreibung in Abschnitt 4.1.1). Der $2.3 \mu\text{m}$ VCSEL wurde mittels des eingebauten Peltiers bei einer Temperatur von 292.5 K stabilisiert. Für die Kollimation des Laserlichts kam eine asphärische Linse mit einer Antireflexbeschichtung im Bereich von 1750 – 2400 nm zum Einsatz ($f=4.5 \text{ mm}$, Durchmesser 6.35 mm). Die Bestimmung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung erfolgte in der $5.5 \pm 0.1 \text{ cm}$ langen Hochdruckzelle (Abbildung 4.17). Der Grund hierfür ist, dass die hohe Linienstärke der CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie bei einer Messung in reinem CO in einer längeren Zelle zur Totalabsorption führen würde.

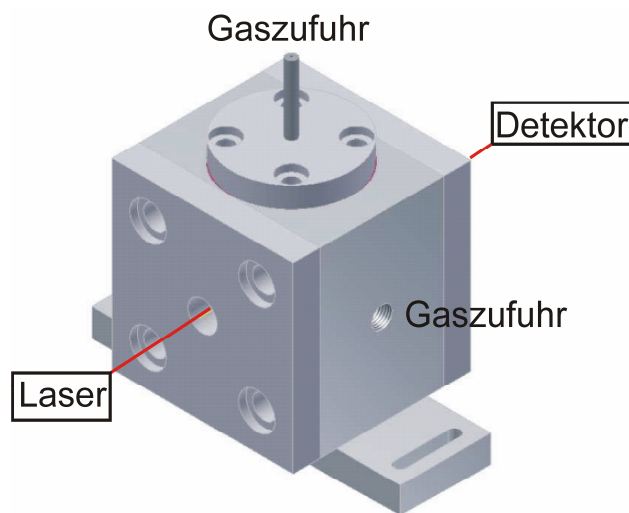


Abbildung 4.17: Isometrische Ansicht der technischen Zeichnung für die 5.5 cm lange Hochdruckzelle.

Die Messzelle verfügt ebenfalls über 1° gekeilte Saphirfenster und ist bis 4 MPa druckstabil. Auch der optische und elektronische Teil des Aufbaus entspricht dem in Abschnitt 4.1.1, mit dem Unterschied, dass ein für 2.3 μm optimierter Detektor verwendet wurde (InGaAs, $\lambda_{\text{peak}} = 2.3 \mu\text{m}$, Durchmesser 1 mm). Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement vom Typ K und der Druck mit einem Hochdrucksensor vom Typ Omega PAA33X-V-1 (0 – 1000 hPa absolut, 0.15% Genauigkeit) erfasst. Die Fremdverbreiterungskoeffizienten konnten wieder in der 24.5 cm langen Hochdruckzelle gemessen werden, da durch die Zugabe des verbreiternden Fremdgases die Breite der P(8) Linie zunimmt und dadurch die Maximalabsorption im Linienzentrum deutlich verringert wird.

Als Gasversorgung für die Verbreiterungsmessungen und Linienstärkebestimmung wurde eine CO befüllte Gasflasche benutzt. Das Gas hat eine sehr hohe Reinheit von > 99.97% (Reinheitsklasse 3.7).

4.2.2 Bestimmung der Linienstärke

Zur Ermittlung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung wurde die Aluminiumzelle schrittweise von 100 hPa bis 1000 hPa mit dem CO-Gas befüllt. Der 2.3 μm VCSEL wurde in diesem Fall mit einer Modulationsfrequenz von 139.8 Hz betrieben, da die Messungen ab einem Druck von 100 hPa durchgeführt wurden. Somit war keine zusätzliche elektronische Verbreiterung der gemessenen Absorptionsprofile zu erwarten. Die gemessenen Profile wurden zur Auswertung 25-fach gemittelt, was einer Zeitauflösung von 1 s entsprach.

Die für einen Teil der angefahrenen Druckstufen in Abbildung 4.18 gezeigten Messdaten stimmen sehr gut mit den angepassten Voigtprofilen überein. Die Anpassung der Basislinie erfolgte mit einem Untergrundpolynom 3. Ordnung. Für alle gezeigten Profile wurde die Dopplerbreite aus der gemessenen Temperatur berechnet. Die Lorentzbreite wurde für die Bestimmung der Selbstverbreiterung als freier Parameter angepasst.

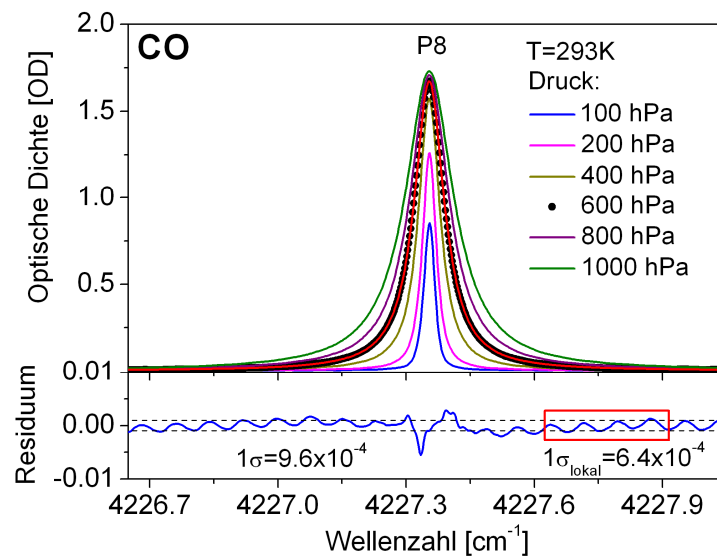


Abbildung 4.18: Gemessene CO P(8) Linienprofile für reines CO bei Drücken von 100 bis 1000 hPa. Für 600 hPa ist das angepasste Voigtprofil und das Residuum zwischen gemessenen Daten und Anpassung dargestellt, welches zu einem Signal-Rausch-Verhältnis (1σ) von 1750 führt.

Für einen Druck von 600 hPa ist das Residuum zwischen Messung und Voigt-Fit aufgezeigt. Hieraus ergibt sich eine optische Auflösung (1σ) von $9.6 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1750. Für den Bereich außerhalb der Linienzentrens kann ein lokales Signal-Rausch-Verhältnis von 2630 erreicht werden. Limitiert wird dies durch die zu beobachtende Etalonstruktur. Diese entstand durch Interferenz des Laserlichts zwischen den Saphirfenstern der Messzelle. Dass es trotz der um 1° gekielten Fenster zu Interferenzerscheinungen kommt, ist auf den kurzen optischen Pfad in der Zelle zurückzuführen. Dieser ist nicht ausreichend, um das an den Fensteroberflächen reflektierte Laserlicht weit genug abzulenken. Um Interferenz in dieser Zelle komplett auszuschließen, müssten Saphirfenster mit stärkerer Keilung oder einer speziellen Antireflex-Beschichtung verwendet werden, die zum Zeitpunkt der Messungen jedoch nicht zur Verfügung standen. Im Rahmen der Messungen war dieser Effekt hinsichtlich der Unsicherheitsbetrachtung aber vernachlässigbar.

In Abbildung 4.19 sind die Residuen zwischen den angepassten Voigtprofilen und den gemessenen Daten für alle in Abbildung 4.20 gezeigten Profile dargestellt. Es ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Bestimmung der HCl Selbstverbreiterung in Abschnitt 4.1.2. Für niedrige Drücke dominiert die Abweichung im Linienzentrum. Zu höheren Drücken hin verbessert sich die optische Auslösung. Dies bedeutet, dass das Voigt-Modell mit steigendem Druck eine bessere Anpassung der Messdaten erlaubt. Um eine bessere Anpassung auch für niedrige Drücke zu erreichen, muss z.B. der Effekt des Dicke-Narrowing berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 4.1.2). Aber auch bei 100 hPa beträgt die maximale relative Abweichung zwischen angepasstem Voigt-Profil und Messdaten in der Linienmitte nur geringe 6%.

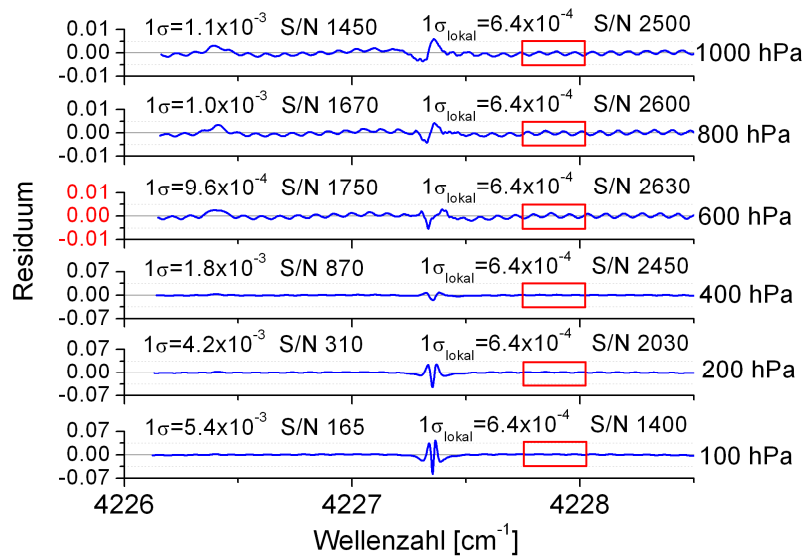


Abbildung 4.19: Residuen zwischen angepasstem Voigt-Modell und Messdaten für die CO P(8) Linienprofile zur Bestimmung der Linienstärke und der der Selbstverbreiterung bei 100 hPa, 200 hPa, 400 hPa, 600 hPa, 800 hPa und 1000 hPa.

Die Linienstärke wurde, wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, unter Verwendung der Gleichungen (4.1), (4.2) und (4.3) aus dem gemessenen Druck und den gemessenen Konzentrationswerten bestimmt. Die Polynomkoeffizienten für Gleichung 4.3 sind ebenfalls in der Literatur angegeben [117]. Im Falle der CO Zustandssumme im Temperaturbereich von 70 bis 500 K beträgt die relative Unsicherheit 0.08%.

Damit wurde die Linienstärke $S(T_0)$ der CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie zu $2.763(20) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})$ mit einer relativen Unsicherheit von 0.7% bestimmt. Die Abweichung zur HITRAN08 Datenbank beträgt 2.0%, deren Wert mit einer Unsicherheit von 5% belegt ist. Somit konnte die relative Unsicherheit der

Linienstärke um das Siebenfache verbessert werden. Das Ergebnis sowie der Vergleich mit HITRAN08 ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

	Diese Arbeit	HITRAN08
$S(T_0)$ [$10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})$]	2.763 (20)	2.708 (135)
relative Unsicherheit [%]	0.7	5.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit[%]	-	-2.0

Tabelle 4.4: Messergebnisses für die Linienstärke $S(T_0)$ der CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie im Vergleich zu HITRAN08.

4.2.3 Bestimmung der Selbstverbreiterung

Der Selbstverbreiterungskoeffizient γ_{CO}^0 wurde durch Extraktion der druckabhängigen Lorentzanteile aus den gefitteten Voigtprofilen unter Berücksichtigung der aus der gemessenen Temperatur berechneten Dopplerbreiten bestimmt (Abbildung 4.20).

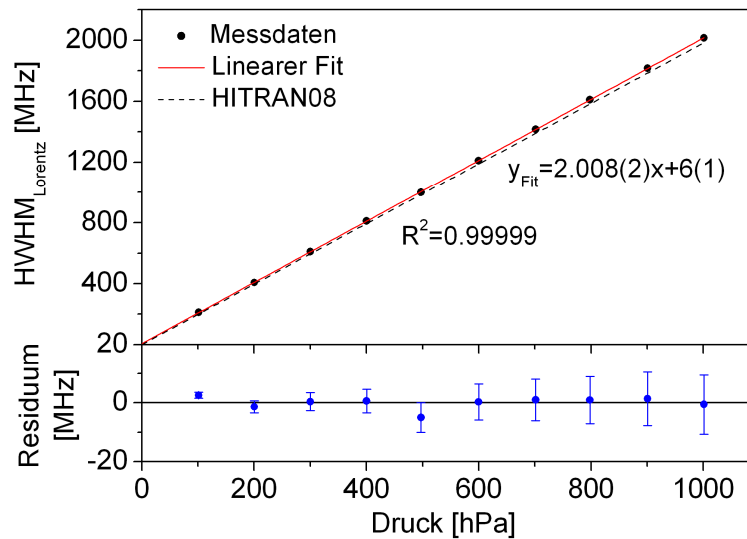


Abbildung 4.20: Experimentell bestimmte Halbwertsbreiten für die druckabhängige Selbstverbreiterung der CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie im Vergleich zum Wert in HITRAN08. Darunter ist das Residuum zwischen den gemessenen Daten und dem linearen Fit dargestellt.

Durch Anwendung der Gleichung (4.5) ergibt sich ein sehr gutes Ergebnis für den linearen Fit mit $R^2=0.99999$. Die maximale absolute Abweichung zwischen linearem Fit und Messdaten beträgt geringe 5 MHz. Die Unsicherheiten der eigentlichen Messwerte sind ebenfalls im Residuum dargestellt und betragen maximal 0.5%, wie schon für die Bestimmung der HCl Selbstverbreiterung. Der y-Achsenabschnitt beträgt 6 (1) MHz. Hiermit ergibt sich für die Selbstverbreiterung der CO P(8) ($2 \leftarrow 0$) Absorptionslinie ein Wert von $\gamma_{\text{CO}}^0 = 2.0076(24) \cdot 10^{-2} \text{ MHz/Pa}$ bzw. $\gamma_{\text{CO}}^0 = 0.06785(8) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Die Abweichung zu HITRAN08 beträgt 1.4%. Die relative Unsicherheit zu diesem Wert ist in HITRAN08 mit 5% angegeben. Die aus dem linearen Fit bestimmte relative Unsicherheit der gezeigten VCSEL basierten Messung beträgt nur 0.1% und verbessert die Genauigkeit des Wertes um einen Faktor 50 (siehe auch Tabelle 4.5).

	Diese Arbeit	HITRAN08
Druckbereich [hPa]	100-1000	-
γ_{CO}^0 [cm ⁻¹ /atm]	0.06785 (8)	0.06700 (340)
relative Unsicherheit [%]	0.1	5.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+1.4

Tabelle 4.5: Vergleich des Messergebnisses für die Selbstverbreiterung γ_{HCl}^0 der H³⁵Cl R(3) (2←0) Absorptionslinie mit HITRAN08 und der Literatur.

4.2.4 Hochdruckfremdverbreiterung von CO mit H₂, O₂, CO₂ und N₂

Auch für CO erfolgte die Bestimmung der verschiedenen Fremdverbreiterungskoeffizienten bei erhöhtem Druck. Für Wasserstoff (H₂) als Stoßpartner wurden Druckstufen bis 1 MPa angefahren. Aus technischen Gründen waren für die anderen Gase nur niedrigere Maximaldrücke verfügbar. Für Sauerstoff (O₂) war ein Druck bis 0.35 MPa möglich, für Kohlenstoffdioxid (CO₂) bis 0.45 MPa und für Stickstoff (N₂) bis 0.65 MPa. Die Rahmenbedingungen für den Befüllungsvorgang entsprechen denen in Abschnitt 4.1.4. Die Modulationsfrequenz des VCSEL betrug 139.8 Hz. Die gemessenen Linienprofile wurden 25-fach gemittelt und damit eine Zeitauflösung von 1 s erreicht. Aufgrund der guten Ergebnisse für die HCl Fremdverbreiterungsmessungen durch die Verwendung des Multilinen-Voigtfits wurde dieser ebenfalls hier angewendet und die CO P(6), P(7), P(9) und P(10) Absorptionslinien in der Anpassung berücksichtigt. Da das CO Spektrum große Linienabstände aufweist befinden sich diese Linien auch im Falle des 2.3 µm VCSEL außerhalb des erreichbaren Abstimmereiches. Daher wurden sie mit Daten aus HITRAN08 berechnet.

In Abbildung 4.21 sind die gemessenen CO P(8) (2←0) Absorptionslinienprofile in H₂ für verschiedene Druckstufen dargestellt. Für die Anpassung der Voigtprofile wurde die Dopplerbreite aus der gemessenen Temperatur berechnet und die Druckverbreiterung als freier Parameter angepasst.

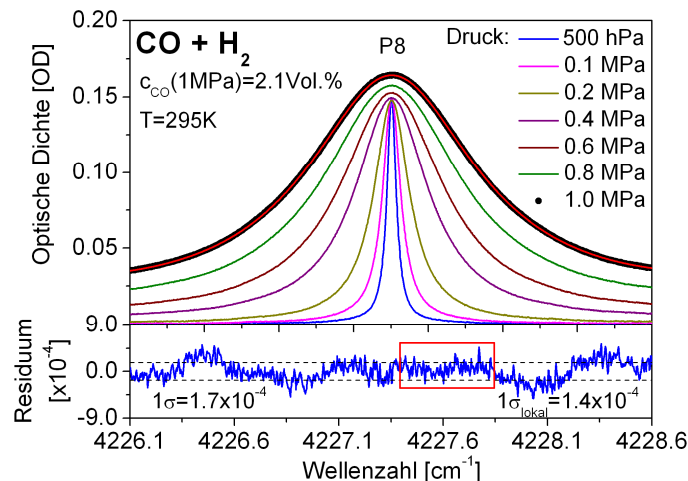


Abbildung 4.21: Gemessene CO P(8) Linienprofile in H₂ bei Drücken von 150 hPa bis 1 MPa. Für 1 MPa ist das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten aufgetragen, was zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 960 führt.

Auch für CO stimmen die gemessenen Absorptionsprofile sehr gut mit dem Multilinen-Voigt-Modell überein. Die CO Konzentrationen lagen dabei in einem

Bereich zwischen 1 Vol.% und 4 Vol.%. Für CO mit H₂ wurde die Standardabweichung des Residuums bei einem Druck von 1 MPa zu $1.7 \cdot 10^{-4}$ (1σ) bestimmt und daraus ein Signal-Rausch-Verhältnis von 960 abgeleitet. Werden die lokalen Signal-Rausch-Verhältnisse außerhalb der Linienmitte betrachtet, kann für 1 MPa ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1170 erreicht werden. Abbildung 4.22 zeigt die Residuen für einen Großteil der bei verschiedenen Druckwerten gemessenen Linienprofile. Wie schon in Abschnitt 4.1.4 im Falle von HCl verbessert sich die optische Auflösung mit zunehmendem Druck.

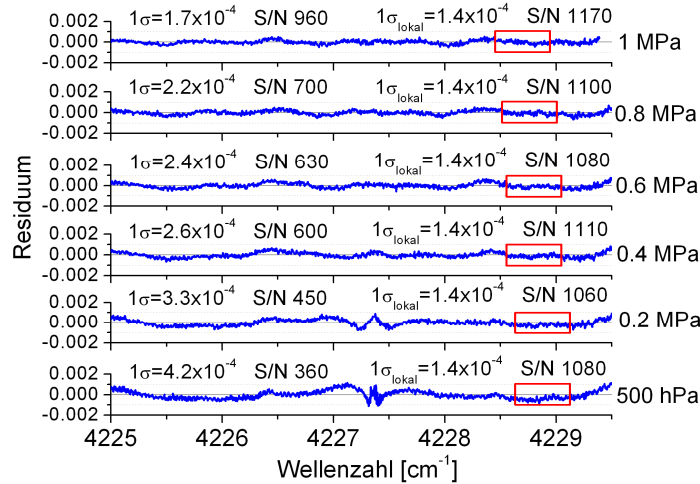


Abbildung 4.22: Residuen zwischen angepasstem Multilinen-Voigt-Modell und Messdaten CO mit H₂ bei 500 hPa, 0.2 MPa, 0.4 MPa, 0.6 MPa, 0.8 MPa und 1 MPa.

In Abbildung 4.23, Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 sind die gemessenen und angepassten Linienprofile für CO mit CO₂, O₂ und N₂ für die jeweils maximal möglichen Druckwerte aufgetragen.

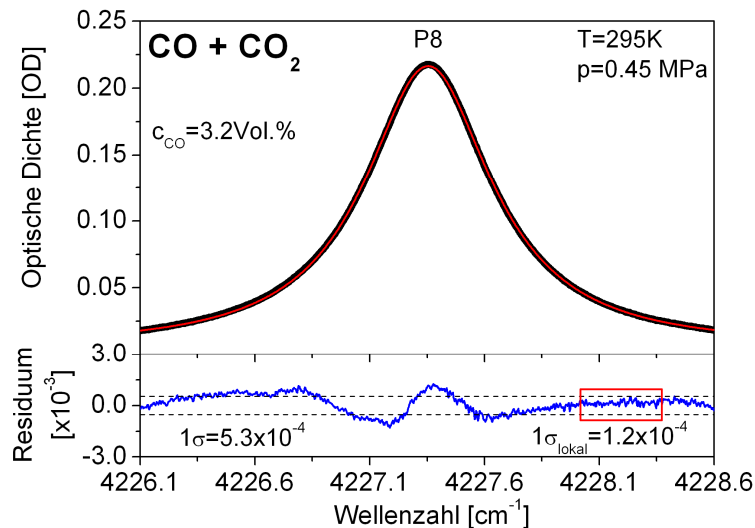


Abbildung 4.23: Gemessene Linienprofile in CO₂ bei einem Druck von 0.45 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 400 und einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis von 1800.

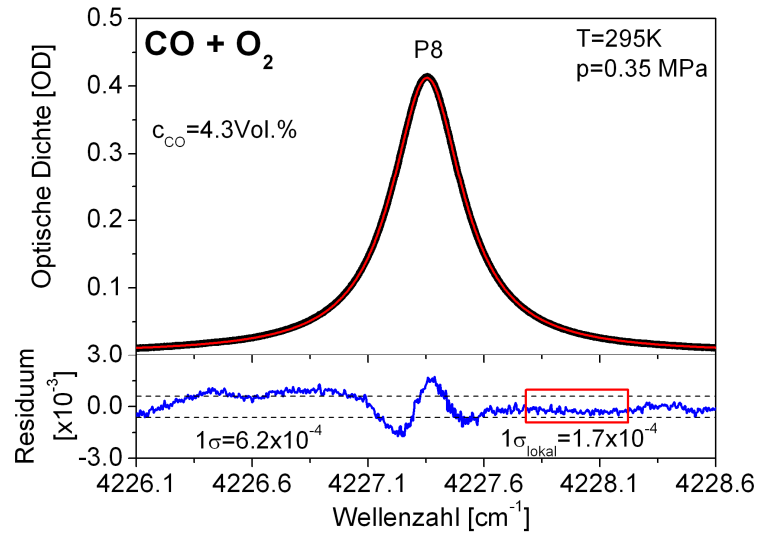


Abbildung 4.24: Gemessene CO P(8) Linienprofile in O₂ bei einem Druck 0.35 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 720 und einem lokalen Signal-Rausch-Verhältnis von 2650.

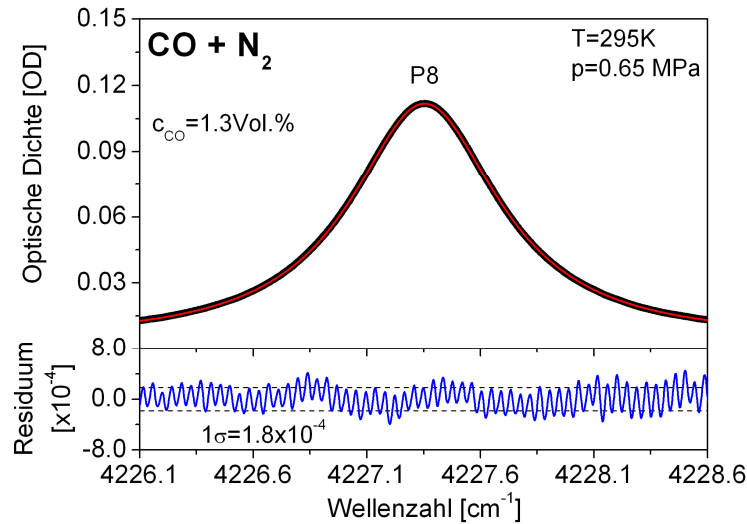


Abbildung 4.25: Gemessene Linienprofile in N₂ bei einem Druck 0.65 MPa. Das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten führt zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 600.

Für CO mit CO₂ ergibt sich eine optische Auflösung (1σ) von $5.3 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 400, für O₂ Werte von $6.2 \cdot 10^{-4}$ und 720 und für N₂ $1.8 \cdot 10^{-4}$ und 600. Werden wiederum die lokalen Signal-Rausch-Verhältnisse betrachtet, resultiert hieraus für CO mit CO₂ ein Wert von 1800 und für CO mit O₂ ein Wert von 2650. Im Falle der Fremdverbreiterung von CO mit N₂ ist eine Etalonstruktur im Residuum zu erkennen, die auf ein Interferenzproblem innerhalb der Zelle schließen lässt. Mit einer rechnerischen Entfernung dieses Etalon ergibt sich eine tatsächlich erreichbare optische Auflösung von $1.2 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 900. Aus den gezeigten Messungen lässt sich zudem schließen, dass im Falle der CO Fremdverbreiterung das Multilinen-Voigt-Modell für höhere Druckbereiche ab 0.65 MPa, wie im Falle von CO mit H₂ und N₂, eine bessere Anpassung erlaubt als für die nur bei geringeren Drücken gemessenen Absorptionsprofile von CO mit CO₂ und O₂. Dies wird auch in den im Anhang für mehrere Druckstufen gezeigten Residuen der Linienprofile von CO mit CO₂, O₂ und N₂ deutlich.

Die Fremdverbreiterungskoeffizienten wurde unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Werte für den Selbstverbreiterungskoeffizienten γ_{CO}^0 und die Linienstärke $S(T_0)$ bestimmt. Die der Fremdverbreiterung zugrunde liegenden, druckabhängigen Lorentzbreiten für CO mit H_2 , CO_2 , O_2 und N_2 sind in Abbildung 4.26, Abbildung 4.27, Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 dargestellt.

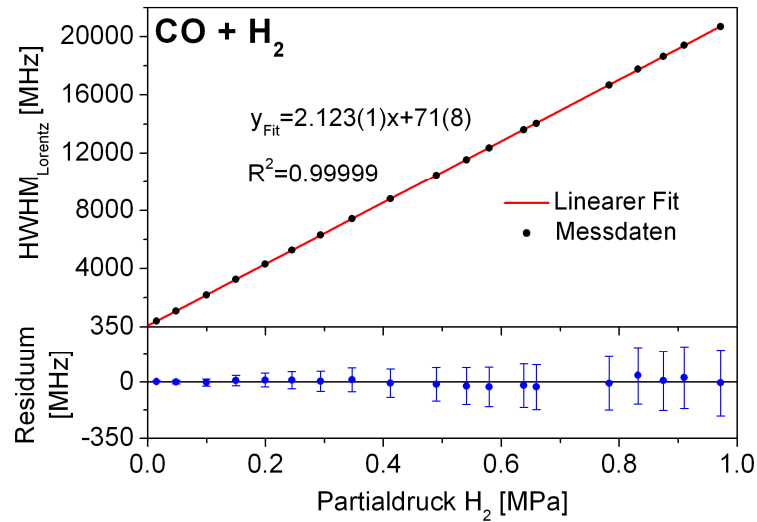


Abbildung 4.26: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten der CO P(8) Absorptionslinie in H_2 für einen Druckbereich von 150 hPa-1.0 MPa mit Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten.

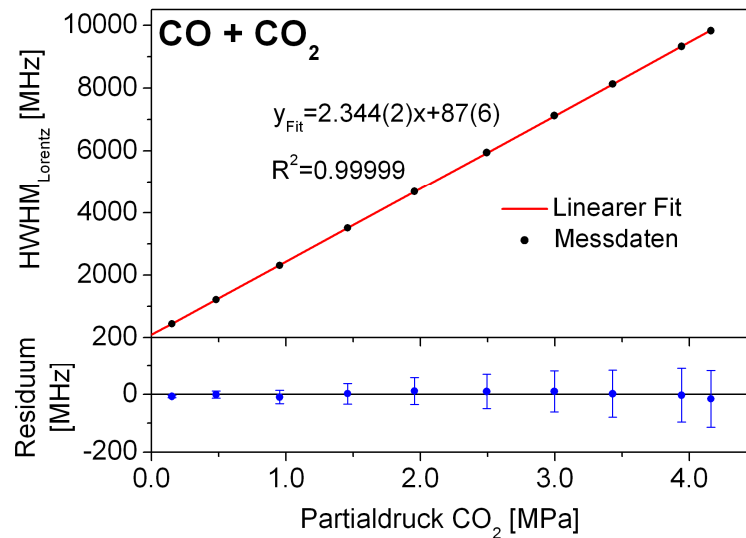


Abbildung 4.27: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten in CO_2 für einen Druckbereich von 150 hPa-0.42 MPa mit Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten.

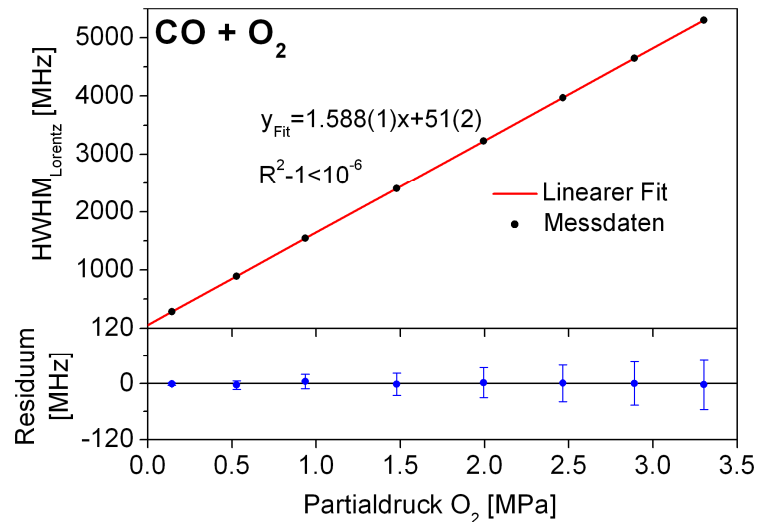


Abbildung 4.28: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten in O_2 für einen Druckbereich von 150 hPa-0.35 MPa mit Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten.

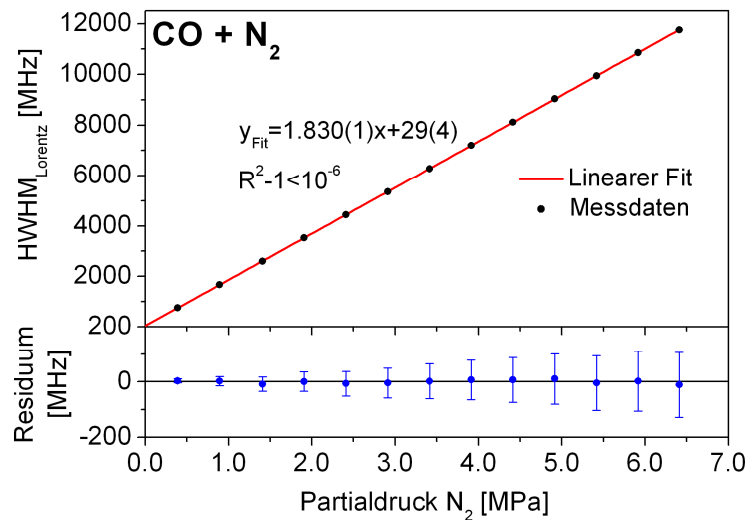


Abbildung 4.29: Hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung des Fremdverbreiterungskoeffizienten in N_2 für einen Druckbereich von 500 hPa-0.65 MPa. Darunter ist das Residuum zwischen gemessenen und gefitteten Daten zu sehen.

Es stellte sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messungen mit dem linearen Fit heraus mit $R^2 - 1$ kleiner 10^{-6} für CO mit O_2 und N_2 , und $R^2 = 0.99999$ für CO mit H_2 und CO_2 . Die absolute Abweichung zwischen Anpassung und Messdaten beträgt dabei nie mehr als 40 MHz. Die Unsicherheiten der einzelnen Messwerte ergaben sich aus der Fitunsicherheit zu 1% des jeweiligen Messpunktes. Alle Ergebnisse sowie der Vergleich zur Literatur sind in Tabelle 4.6 nachzulesen. Die darin enthaltene Angabe der relativen Unsicherheit der Fremdverbreiterungskoeffizienten erfolgt aus der Unsicherheit der linearen Anpassung an die gemessenen Breiten.

	Diese Arbeit	Literatur
$\gamma_{CO-H_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.07174 (5)	0.06955
Bestimmungsmethode	TDLAS	Berechnung
Druckbereich [MPa]	0.015 - 1	-
relative Unsicherheit [%]	0.07	-
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	-3.1
$\gamma_{CO-CO_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.07921 (8)	0.08419 (421)
Bestimmungsmethode	TDLAS	Photometrie
Druckbereich [MPa]	0.015 – 0.42	0.01 – 0.05
relative Unsicherheit [%]	0.1	5.0
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	+6.3
$\gamma_{CO-O_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.05366 (3)	-
Bestimmungsmethode	TDLAS	-
Druckbereich [MPa]	0.01 - 1	-
relative Unsicherheit [%]	0.06	-
Abweichung zu dieser Arbeit [%]	-	-
$\gamma_{CO-N_2}^0$ [cm ⁻¹ /atm]	0.06186 (3)	0.06590 (7)
Bestimmungsmethode	TDLAS	FT-IR Spektroskopie
Druckbereich [MPa]	0.05 – 0.42	0.1 – 0.6
relative Unsicherheit [%]	0.05	0.11
rel. Abweichung zu dieser Arbeit [%]		+6.5

Tabelle 4.6: Vergleich der Messergebnisse mit Literaturdaten für die Fremdverbreiterungskoeffizienten der CO P(8) Absorptionslinie mit H₂ [146], CO₂ [147], N₂ [151] und O₂.

Der Vergleich mit den verfügbaren Literaturdaten wies zum Teil deutliche Abweichungen zu den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen auf.

Für den Fremdverbreiterungskoeffizienten von CO mit H₂ beträgt der Unterschied 3.1% zu den Berechnungen von Williams *et al.* aus dem Jahr 1971 [146]. Da diese Werte jedoch für das Kohlenstoff- und das Sauerstoffmolekül getrennt durchgeführt und auch keine Fehlerangaben gemacht wurden, ist eine qualitative Aussage zu den Unterschieden schwierig.

Im Fall der CO-CO₂-Verbreiterung ergibt sich eine Diskrepanz von 6.3% mit den Werten von Varansi *et al.* (1971) [147]. Sie bestimmten die Fremdverbreiterungskoeffizienten von CO mit CO₂ in der Grundschiwingung und im 1. Oberton mit der Methode der Photospektrometrie. Für den 1. Oberton wurden die Werte in einem Druckbereich von 100 – 500 hPa mit einer Unsicherheit von 5% gemessen und mit einem zu dieser Zeit in der Literatur verfügbaren CO Selbstverbreiterungskoeffizienten korrigiert [155]. Die spektrale Auflösung des verwendeten Photospektrometers betrug allerdings nur 0.3 cm⁻¹. Daher ist zum einen aufgrund des höheren Druckbereichs und zum anderen aufgrund der erheblich höheren spektralen Auflösung des VCSEL basierten Spektrometers der in dieser Arbeit ermittelte Wert fünfzig Mal genauer.

Weitaus aktuellere Werte aus dem Jahr 2000 sind für die Fremdverbreiterung von CO mit N₂ verfügbar. Predori-Cross *et al.* führten sowohl eine Bestimmung des CO Selbstverbreiterungskoeffizienten als auch der CO Fremdverbreiterung mit N₂ mittels eines FT-IR Spektrometers mit einer Auflösung von 0.01 cm⁻¹ durch. Für den Fremdverbreiterungskoeffizienten wurden Druckstufen in einem Bereich von 0.1 – 0.6 MPa angefahren und somit nach eigenen Angaben eine relative Unsicherheit von

0.11% erreicht. Die Abweichung zum Wert in dieser Arbeit beträgt dennoch sehr deutliche 6.5% und liegt somit eindeutig außerhalb der jeweiligen Unsicherheiten. Ein Grund hierfür ist die um einen Faktor 100 geringere Auflösung des FT-IR Spektrometers im Vergleich zu dem in dieser Arbeit entwickelten Laserspektrometer. Aber auch die Tatsache, dass Predori-Cross *et al.* nicht das Voigt-Modell, sondern eine Mischung aus dem Lorentzprofil und einem Dispersionsprofil benutzen, ist eine Erklärung für die hohe Abweichung. Dieses Profil soll mit einem so genannten Interaktionskoeffizienten den Effekt der harten Stöße zwischen den Molekülen berücksichtigen. Allerdings wurde der Wert dieses Koeffizients nicht anhand physikalischer Parameter, sonder „per Augenmaß“ solange verändert, bis das Residuum zwischen angepasstem Profil und Messdaten ein Minimum annahm. Aber auch durch diese aus physikalischer Sicht fragwürdige Methode war die erreichte optische Auflösung fünf mal größer als die in dieser Arbeit gezeigten optische Auflösung von $1.8 \cdot 10^{-4}$.

4.3 Fazit der Messungen und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Bestimmung von Spektraldaten für das HCl und das CO Molekül gezeigt. Es wurden sowohl die Linienstärke und Selbstverbreiterung als auch die Fremdverbreiterung mit verschiedenen Gasspezies bei erhöhtem Druck für HCl und CO mit hoher Auflösung ermittelt.

Mit dem $1.74 \mu\text{m}$ VCSEL-Spektrometer konnten für die Linienstärke und die Selbstverbreiterung der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie relative Unsicherheiten von 0.9% und 0.3% erreicht werden. Die Ergebnisse zeigten dabei eine gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur und bestätigten die große Abweichung zur Liniendatenbank HITRAN08 [57]. Die Bestimmung der Fremdverbreiterung wurde zum ersten Mal bei Drücken bis zu 1 MPa mit einer maximalen relativen Unsicherheit von 0.15% für N_2 , He und O_2 durchgeführt. Dadurch konnten um ein Vielfaches höhere Genauigkeiten wie für die Literaturwerte nachgewiesen werden.

Ganz ähnlich verhält es sich mit den Ergebnissen für die Linienstärke, Selbstverbreiterung und Fremdverbreiterungen der CO P(8) Absorptionslinie. Das für diese Messungen verwendete $2.3 \mu\text{m}$ VCSEL-Spektrometer erlaubte eine Bestimmung der Linienstärke sowie der Selbstverbreiterung mit relativen Unsicherheiten von 0.7% und 0.1%. Die gemessenen Werte stimmen im Rahmen der Unsicherheiten mit den Werten in der HITRAN08 Liniendatenbank überein. Aber auch in diesem Fall konnte die Genauigkeit der Werte deutlich verbessert werden. Für die bei hohen Drücken gemessenen Fremdverbreiterungskoeffizienten mit H_2 , CO_2 , O_2 und N_2 betrug die aus der Unsicherheit der Geradenanpassung an die Messwerte bestimmte, maximale relative Unsicherheit 0.1%.

Die gemessenen Spektraldaten wurden für die im folgenden Kapitel behandelten in situ Messungen, z.B. im Falle der HCl Konzentrationsbestimmung, verwendet. Durch die Anwendung der gemessenen Linienstärke der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie konnte eine genauere Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden. Eine Voraussetzung für die Berechnung der Druckverbreiterung aus den gemessenen Werten für die Selbst- und Fremdverbreiterung in technischen Prozessen ist jedoch die Kenntnis der Spektralparameter zumindest aller anderen in der komplexen Prozessgas-Matrix beteiligten Majoritätsspezies wie z.B. H_2O und CH_4 . Für diese Spezies müssen somit nochmals alle Messungen, wie sie in diesem Kapitel für HCl und CO gezeigt wurden, durchgeführt werden. Da es sich hierbei um weit über 50 Einzelexperimente handelt, war dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Allerdings konnte mit den in dieser Arbeit teilweise zum ersten Mal gezeigten Ergebnissen nachgewiesen werden, dass die Bestimmung der benötigten Parameter mittels der Methode der TDLAS äußerst präzise und auch für hohe Druckwerte möglich ist. Aus diesem Grund sind für die Zukunft weitere Experimente zur Ermittlung von Linienstärken, Selbst- und Fremdverbreiterungskoeffizienten für eine Vielzahl von Spezies geplant. Hierbei sollen sowohl die Druckabhängigkeit, als auch die Temperaturabhängigkeit der spektralen Parameter untersucht werden. Dies wird einerseits mit der Methode der TDLAS und andererseits mittels der bereits gezeigten Methode der FT-IR Spektroskopie durchgeführt werden.

5 In situ Messsysteme

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung von Laserspektrometern für die zeitlich hochaufgelöste in situ Gasanalyse in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen. Dabei ist im Allgemeinen nicht eine einzige, sondern eine ganze Reihe von Spezies zu bestimmen. Um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Konzentrationen zu gewährleisten, sollte die Erfassung bevorzugt innerhalb des eigentlichen Probevolumens, also nicht extraktiv, und mit der gleichen Zeitauflösung erfolgen. Eine direkte, schnelle und präzise Bestimmung dieser Speziesinformationen mit dem Ziel, durch den Vergleich von Spezies- und Temperaturinformationen möglichst frühzeitig Abweichungen vom optimalen Prozesszustand in einer Vergasung oder Verbrennung zu erkennen und über eine Prozessregelung gegenzusteuern, ist mit der derzeitigen Analysetechnik nur in wenigen Ausnahmefällen möglich. Die Entwicklung neuer Sensoren für die in situ Bestimmung der wichtigsten Prozessgrößen hat daher bei der Lösung der prozesstechnischen Fragestellungen einen hohen Stellenwert, da sie Informationen über den Prozess liefern, auf dessen Basis eine genauere Prozesssteuerung möglich wird.

In dieser Arbeit war es das Ziel, die entwickelten in situ Laserspektrometer für Konzentrationsmessungen unter Vergasungsbedingungen in der Technikumsanlage REGA am KIT einzusetzen. Dabei sollte eine Messung der Konzentrationsverläufe von HCl, H₂O und CO während eines kompletten Anfahrvorgangs vom Verbrennungsmodus bis in den Vergasungsmodus erfolgen. Ein weiteres Teilziel war die Durchführung von Messungen in einer typischen Kleinf Feuerung, d.h. in einem Biomasseofen zur Verbrennung von Holzpresslingen. Hierfür sollte im Verlauf des Verbrennungsvorganges die in situ Gaskonzentrationen von CO, H₂O, CH₄, CO₂ und HCl in unterschiedlichen Höhen über dem Holzpressling im Brennraum bestimmt werden. Dabei ist auch die Messung direkt über dem Holzscheit von großem Interesse, da hier vergasungsähnliche Bedingungen herrschen. Bevor die eigentlichen Ergebnisse erläutert werden, wird eine genaue Beschreibung der untersuchten Prozesse gegeben. Ein weiterer Punkt hierbei war die Entwicklung geeigneter, optischer Zugänge. Diese müssen einerseits hochtemperaturtauglich sein, andererseits aber auch mit speziellen Spülvorrichtungen ausgerüstet sein, um eine Verunreinigung mit Prozessgasen zu vermeiden.

Während sich Kapitel 2 mit den allgemeinen Grundlagen der Laserspektroskopie beschäftigt, wird in diesem Kapitel zunächst auf die speziellen Anforderungen bei in situ Messungen eingegangen. Besonders wichtig sind hierbei die im jeweiligen Prozess zu erwartenden, optischen und elektronischen Störungen sowie deren Kompensation im Auswertungsprozess.

5.1 Grundlagen der in situ TDLAS

Die Bestimmung von Gaskonzentrationen mittels der Laserabsorptionsspektroskopie nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.26) setzt voraus, dass die Änderung des transmittierten Laserlichts ausschließlich durch Absorption der zu messenden Spezies, nicht aber durch eine zeitlich variable, breitbandige Absorption bedingt wird. Diese Voraussetzung war z.B. in den statischen Laborexperimenten in Kapitel 4 erfüllt. Dies gilt jedoch nicht für die in situ Konzentrationsbestimmung im eigentlichen Prozess. Hier können die Absorptionssignale durch diverse Störungen auf der Messstrecke beeinflusst werden. Die Stärke und Dynamik dieser Störungen wird dabei durch den zu untersuchenden Prozess vorgegeben. Das heißt die Störquellen

können nicht vermieden, sondern nur ihr Einfluss auf das Messsignal durch die Wahl der Messeinstellungen und einer angepassten Auswertung minimiert werden. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

5.1.1 Störungen der in situ Messstrecke

Während die Probleme, die durch die Querempfindlichkeit zu benachbarten Linien der eigenen und der Fremdspezies im Prozess auftreten können, durch eine geeignete Linienauswahl minimiert werden (siehe Kapitel 3.1), müssen optische Störungen entlang der in situ Messstrecke gesondert betrachtet werden. Beim Durchgang des Laserlichts entlang des optischen Pfades tragen außer der molekülspezifischen Absorption auch weitere Effekte zu einer zusätzlichen Signalschwächung oder Erhöhung der detektierten Lichtintensität bei. Zum Beispiel die breitbandige Absorption durch Partikel, die den Strahlengang durchqueren. In einer Biomassevergasung oder -verbrennung sind dies hauptsächlich nicht komplett umgesetzte Kohlenstoffpartikel oder Biomassereste. Aber auch die Lichtstreuung, bei welcher die kleineren Partikel, deren Durchmesser in der Größenordnung von ca. 1 – 10 μm liegt, kann zu einer Ablenkung bzw. Aufweitung des Laserstrahls führen. Dies macht sich ebenfalls in einer Verringerung der detektierten Laserleistung bemerkbar.

Weiterhin kann der Laserstrahl auf Bereiche unterschiedlicher Temperatur treffen, vor allem in den optischen Zugängen zum Prozess. Mit diesen Temperaturänderungen sind Brechungsindexgradienten verbunden, die zu einer Brechung des Laserlichts und damit zu einem zusätzlichen Intensitätsverlust führen.

Die Strahlungsemission, beispielweise durch heiße Partikel im Brennraum oder auch durch die heißen Reaktorwände, ist ebenfalls eine potentielle Störquelle. Ein wesentlicher Teil dieser Strahlungsleistung wird im nahen Infrarot emittiert und erhöht die detektierte Leistung, falls sie den Detektor erreicht.

Die Effekte der Absorption, Streuung und Temperaturgradienten haben zur Folge, dass die eingestrahlte Laserleistung den Detektor nur noch teilweise erreicht. Dies führt zu einer Abschwächung des transmittierten Laserlichts, also einer Verringerung des Verhältnisses aus eingestrahelter Intensität I_0 und detektierter Intensität I . Die Transmission wird durch weitere optische Elemente wie Spiegel, Strahlteiler oder Zugangsfenster zum Brennraum zusätzlich verringert, wobei diese im Gegensatz zu den in situ Einflüssen allenfalls langsamen, zeitlichen Schwankungen durch Verschmutzung oder leichte Dejustage, z.B. durch die thermische Ausdehnung des Reaktors, unterworfen sind. Die Emission wiederum erhöht das detektierte Signal. Wie diese Effekte minimiert werden können, wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Charakterisierung der jeweiligen in situ Messstrecken erfolgt ebenfalls in den entsprechenden Abschnitten.

5.1.2 Das Lambert-Beer'sche Gesetz für die in situ Spektroskopie

In der theoretischen Beschreibung der in situ Absorptionsspektroskopie muss den zeitlich variierenden Störungen der Transmission und der Hintergrundemission durch eine Erweiterung des Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.26) Rechnung getragen werden. Hierbei lassen sich die Faktoren, die die Transmission beeinflussen, durch einen zusätzlichen multiplikativen Faktor $\text{Tr}(t)$ berücksichtigen. Die thermische Hintergrundemission aus dem Brennraum kann dem Lambert-Beer'schen Gesetz als

additive Größe $E(t)$ hinzugefügt werden. Damit gilt für das erweiterte Lambert-Beer'sche Gesetz für die in situ TDLAS folgender Ausdruck:

$$(5.1) \quad I(\nu, t) = I_0(\nu, t) \cdot Tr(t) \cdot e^{-g(\nu-\nu_0)S(T)nL} + E(t)$$

Entsprechend Gleichung 2.28 folgt für die Teilchenzahldichten n :

$$(5.2) \quad n = -\frac{1}{S(T) \cdot L} \int \ln \frac{I(\nu, t) - E(t)}{I_0(\nu, t) \cdot Tr(t)} \frac{\partial \nu}{\partial t} d\nu$$

Der Einfluss der beiden Störungen ist in Abbildung 5.1 nochmals graphisch verdeutlicht.

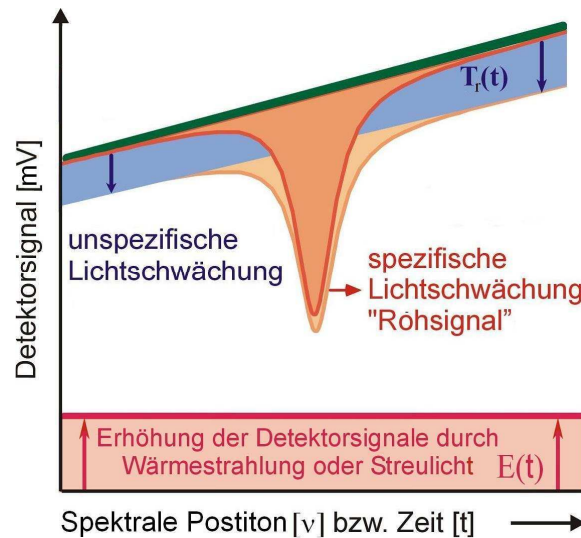


Abbildung 5.1: Auswirkung von Transmissionsstörungen $Tr(t)$ und Emissionsstörungen $E(t)$ auf das gemessene Rohsignal.

Die in dieser Arbeit angewendete Methodik der TDLAS nutzt zwei spezielle Eigenschaften von Diodenlasern, um den Transmissionsgrad und den Emissionsanteil aus dem Messsignal selbst abzuleiten: Zum einen die im Vergleich zu anderen Lasern außerordentlich schnelle Modulationsgeschwindigkeit von Diodenlasern bis in den Megahertz-Bereich und zum anderen die mit der Wellenlängenmodulation über den Betriebsstrom einhergehende, gleichzeitige Modulation der Ausgangsleistung.

Durch eine schnelle Modulation ab 1000 Hz können die Störungen durch Transmission und Emission während eines Laserscans als nahezu konstant angesehen werden. Daher können sie mit einer Subtraktion des Offsets und einer Division durch die Basislinienfunktion korrigiert werden. Weiterhin kann die Empfindlichkeit durch ein zusätzliches Rauschunterdrückungsverfahren gesteigert werden, indem die sukzessive aufgenommenen Absorptionsprofile phasenstarr gemittelt werden. Daraus ergibt sich eine Erhöhung der Empfindlichkeit, die proportional zu $n^{1/2}$ ist, wobei n die Anzahl der gemittelten Profile bezeichnet.

5.2 Biomassevergasung

Die laserbasierten Messungen unter Vergasungsbedingungen wurden am technischen Flugstromvergaser REGA am KIT durchgeführt [67] (Abbildung 5.2). Die Forschungsarbeiten an dieser Anlage konzentrieren sich auf das Vergasungsverhalten biomassestämmiger Slurrys bzgl. Stöchiometrie und Temperaturen unter technisch relevanten Bedingungen. Wesentliche Fragestellungen hierbei sind der Einfluss der Brennstoffspezifikation und der Zerstäubungsgüte auf die Synthesegasqualität, die unter anderem durch den Kohlenwasserstoffumsatz, den Anteil unerwünschter Fremdgase und die Effizienz des Vergasungsprozesses charakterisiert werden. Als Betriebsparameter können die Brennstoffzusammensetzung, die Luftzahl und, durch elektrische Beheizung, die Wandtemperatur des Reaktors variiert werden.



Abbildung 5.2: Atmosphärischer Flugstromvergaser REGA [Quelle: KIT].

Bei den bisher durchgeführten Versuchen wurden Monoethylenglykol und Monoethylenglykol-Holzkoks-Slurrys mit Feststoffgehalten bis 20 Gew.% als Modellbrennstoffe eingesetzt. Abbildung 5.3 zeigt ein schematisches Flussdiagramm des atmosphärischen Flugstromvergasers. Der Reaktor besteht aus einem Keramikrohr mit einem Durchmesser von 28 cm und einer Länge von 3 m. Eine elektrische Beheizung der Reaktorwände auf maximal 1200°C in drei Zonen minimiert Wärmeverluste des Systems und ermöglicht so den Betrieb unter nahezu adiabatischen Bedingungen. Während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Wandtemperatur bei etwa 1000°C stabilisiert.

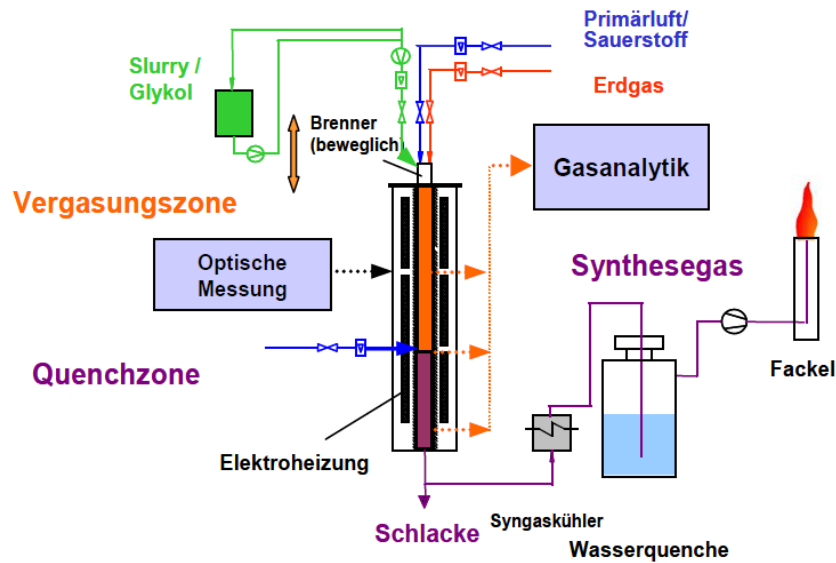


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Flugstromvergaser REGA und Zugangspunkt der laserbasierten Messungen [Quelle: KIT].

Die thermische Leistung des Reaktors beträgt 60 kW. Der Reaktor ist für einen maximalen Synthesegasvolumenstrom von 100 Nm³/h ausgelegt. Der Brenner besteht aus einer Zweistoffdüse zur Zerstäubung von Pyrolyseöl-Koks-Slurrys mit Luft bzw. sauerstoffangereicherter Luft. Entlang der Reaktorachse befinden sich senkrecht dazu Flansche für Probenahme und optische Zugänge. Durch die vertikal verschiebbare Brennerkonstruktion können radiale Profile der Temperatur und der Gaszusammensetzung in verschiedenen Abständen von der Brennermündung gemessen werden. Das Synthesegas verlässt den Reaktor über einen Doppelrohrkühler und eine Wasserquenche und wird anschließend in einer Fackel verbrannt.

5.2.1 Experimentelle Rahmenbedingungen

Die optischen Zugänge für die Lasermessungen befinden sich direkt unter dem Brenner, welcher in drei vertikale Positionen über der Messebene gefahren werden kann. Sämtliche Messungen wurden in der obersten Brennerposition durchgeführt. Die Temperaturmessung wurde mittels eines Thermoelements vom Typ S am Zugang unterhalb der Messebene vorgenommen. Der Abstand zwischen den Fenstern beträgt 1,4 m und die Länge der in situ Absorptionsstrecke entspricht dem eigentlichen Innendurchmesser des Reaktors von 28 cm (Abbildung 5.4).

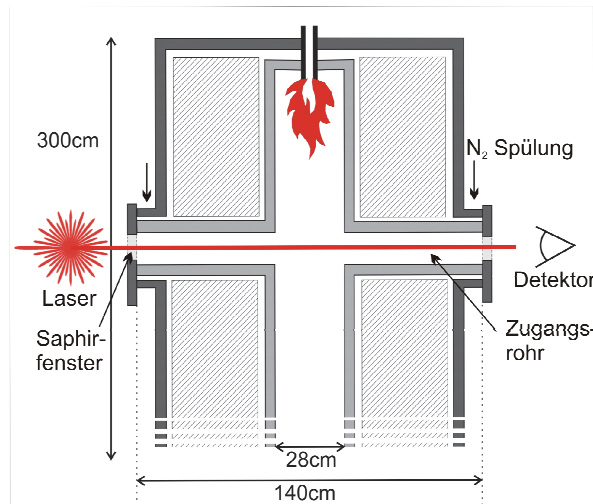


Abbildung 5.4: Optischer Messpfad im Flugstromvergaser REGA.

Für eine genaue in situ Konzentrationsbestimmung wurden für diese Arbeit spezielle optische Zugänge zum Prozess entwickelt und gefertigt. Diese sind mit gekeilten Saphirfenstern ausgestattet, damit eine Interferenz des Laserlichts verhindert wird. Um außerdem ein Eindringen von Prozessgasen in die optischen Zugänge und eine Verschmutzung der Saphirfenster mit Ruß zu vermeiden, erfolgte eine Spülung der gesamten Zugangseinheit von beiden Seiten mit Stickstoff. Die Wirksamkeit dieser Maßnahme wurde anhand der Daten für die genaue Charakterisierung der optischen Wegstrecke validiert.

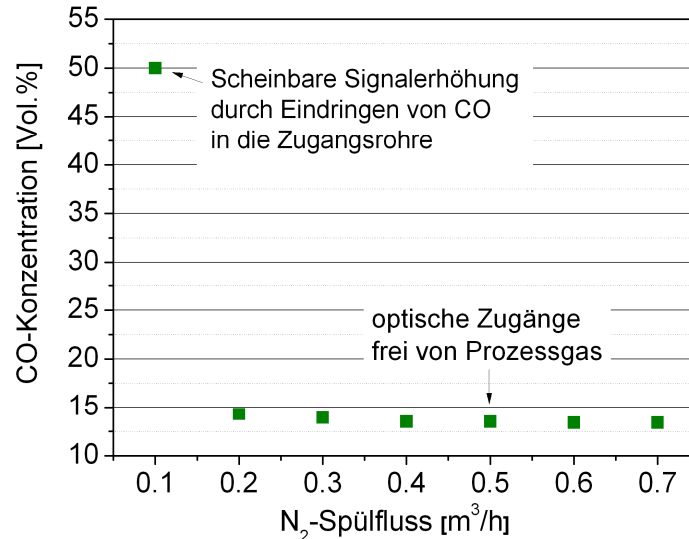


Abbildung 5.5: Validierung der Wirksamkeit der N₂-Spülung der optischen Zugänge. Bei einem Spülfluss von 0.1 m³/h ergibt sich eine scheinbare Signalerhöhung durch Eindringen von CO-haltigem Prozessgas in die Zugangsrohre. Ab einem Spülfluss von 0.5 m³/h sind die optischen Zugänge frei von Prozessgas und es wird eine konstante CO Konzentration gemessen.

In Abbildung 5.5 wird die mittels TDLAS gemessene CO Konzentration im Flugstromvergaser REGA in Abhängigkeit vom Stickstoffspülfluss der Zugangsoptiken gezeigt. Für die Konzentrationsbestimmung wird für alle gezeigten Spülflüsse der Reaktordurchmesser von 28 cm angenommen. Daher ergibt sich bei Eindringen von CO-haltigem Prozessgas in die Zugangsrohre eine scheinbare Signalerhöhung (bei 0.1 m³/h in Abbildung 5.5). Durch Erhöhung des Spülflusses wird ein Eindringen des

Prozessgases verhindert und die gemessene CO Konzentration sinkt auf den tatsächlichen Wert ab. Der Vergleich erfolgte mit einem extraktiven Messgerät. Ab einem Spülgasfluss von $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ wird keine zusätzliche Änderung in der CO Konzentration festgestellt. Der Wert von $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde für alle in diesem Kapitel gezeigten in situ Messungen verwendet. Eine weitere Erhöhung des Spülflusses war aus betriebstechnischer Sicht nicht möglich, da dies den stabilen Betrieb des Vergasers beeinträchtigt hätte.

Zur weiteren Charakterisierung der Messstrecke wurde der Transmissionsverlauf während einer in situ Messung bestimmt (Abbildung 5.6).

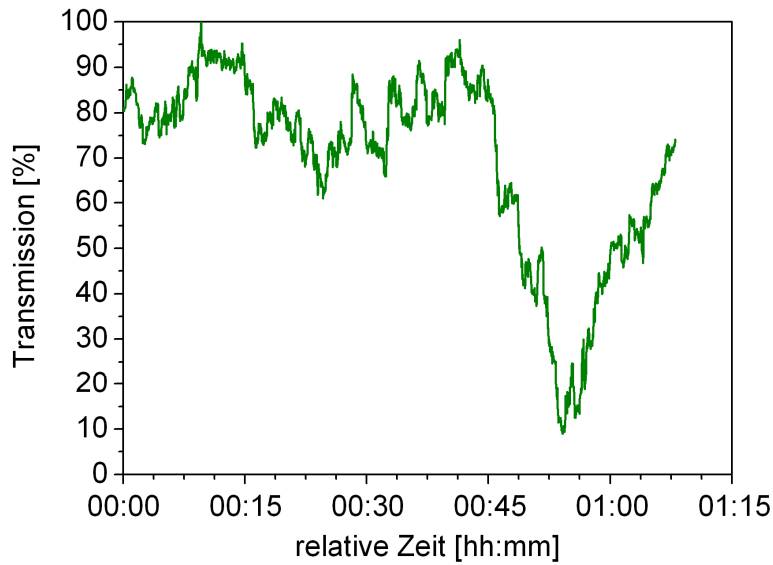


Abbildung 5.6: Auf 100% normiertes Transmissionsverhalten der in situ Messstrecke während eines Verbrennungs- und Vergasungsvorgangs im Flugstromvergaser REGA.

Es ist ersichtlich, dass es während der Messung zu sehr starken Transmissionschwankungen bis hinab zu 10% der Maximaltransmission kommt. Die im Folgenden behandelten Ergebnisse verdeutlichen jedoch, dass diese Schwankungen durch das in der Auswertesoftware angewendete, erweiterte Lambert-Beer'sche Gesetz vollständig und effektiv ausgeglichen werden können und somit keinen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung haben.

5.2.2 In situ HCl Konzentrationsbestimmung

Das auf dem $1.74 \mu\text{m}$ VCSEL basierende Spektrometer wurde erstmals am atmosphärischen Flugstromvergaser REGA zur in situ HCl Konzentrationsbestimmung eingesetzt. Bei der Vergasung von biomassestämmigen Slurries kommt es zur Bildung von HCl, wodurch es auf längere Sicht zu Korrosionsschäden an der Reaktorwand kommen kann. Quellen für die HCl Bildung sind dabei Salze, wie z.B. NaCl, sowie sämtliche in der Biomasse vorhandenen chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe. Die HCl Bildung spielt dabei insbesondere unter den reduzierenden Bedingungen der Vergasung eine große Rolle. Daher soll die gebildete HCl Menge unter den jeweiligen Einsatzbedingungen erfasst und, wenn möglich, durch die Wahl geeigneter Einsatzparameter minimiert werden, um die Lebensdauer der Anlage zu verlängern. Für diese Anwendung stellt die TDLAS eine besonders gut geeignete Analyseverfahren dar, weil dabei die in situ Erfassung der gebildeten HCl Mengen ohne Beeinflussung

der Rahmenbedingungen im Brennraum möglich ist. Es kommt zu keinen der bereits beschriebenen Probennahmeproblemen wie bei extraktiven Messtechniken.

Während der Experimente betrug die Gastemperatur im Reaktor durchschnittlich 1130°C. Abbildung 5.7 stellt ein typisches, extraktiv bestimmtes Radialprofil der Gastemperatur innerhalb des Reaktors dar. Dieses wurde mit einer Lanze zur extraktiven Probennahme bestimmt. Das rotationssymmetrische Profil ist umso gleichförmiger entlang des Reaktorquerschnitts je größer der Abstand zum Brennerkopf ist. Dies liegt an einer von der Reaktordistanz abhängigen Vermischung der Reaktanden des Treibstoffs und einer zunehmenden Laminarität des Gasflusses mit steigendem Abstand des Brennkopfes.

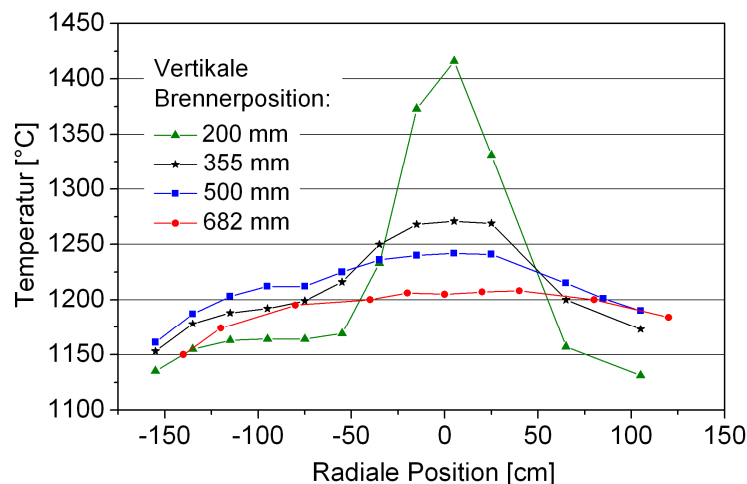


Abbildung 5.7: Typisches, extraktiv gemessenes Radialprofil der Temperatur für 4 vertikale Brennerpositionen im Reaktor des Flugstromvergasers REGA. Alle im Folgenden gezeigten Messungen wurde für die oberste Brennerposition ($z=682$ mm) durchgeführt.

Die Bestimmung der HCl Konzentration erfolgte bei einem maximalen Abstand von $z=682$ mm vom Brenner, um den Einfluss des radialen Temperaturverhaltens auf die TDLAS Messung zu minimieren. Auch für die anderen in dieser Arbeit gezeigten Messungen befand sich der Brenner in dieser Position. Der Mittelwert der radialen Temperatur beträgt hier 1193°C mit einer Standardabweichung von 18 K (1σ) für die in der Grafik dargestellten Messungen. Diese Standardabweichung ist von großer Bedeutung, da sie direkt die Unsicherheit der gemessenen Konzentrationswerte aufgrund der temperaturabhängigen Linienstärke bestimmt.

Die Führung des Laserstrahls erfolgte mittels zweier Plan-Spiegel und die Fokussierung auf den Detektor mittels eines sphärischen Spiegels kurzer Brennweite. Der Laser wurde mit einer Modulationsrampe bei 1039.8 Hz betrieben, um kurzfristige Konzentrationsschwankungen zu erfassen und Störungen durch schnelle Änderungen des Transmissions- und Emissionsverhaltens zu vermeiden. Der elektronische Aufbau entsprach ansonsten dem in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Prinzip.

Abbildung 5.8 zeigt ein gemessenes sowie transmissions-, emissions- und amplitudenkorrigiertes Linienprofil der $H^{35}Cl$ R(3) Absorptionslinie während der Vergasung von reinem Glykol bei einer Gastemperatur von 1130°C und einem Druck von 1000 hPa.

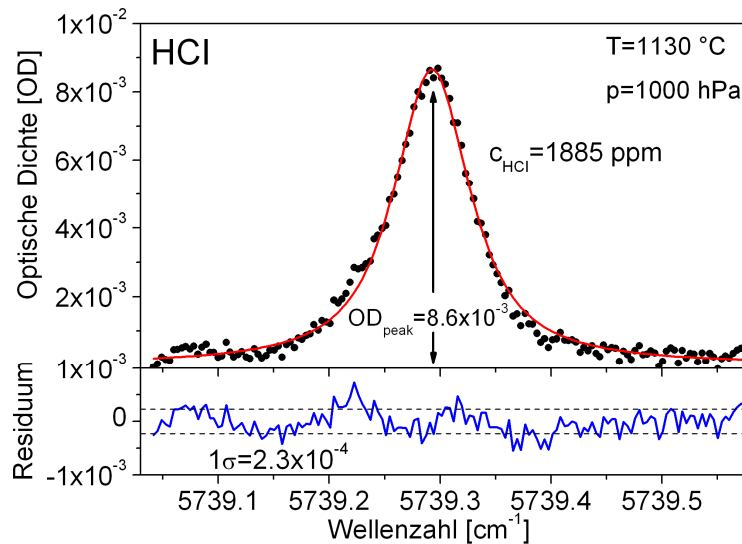


Abbildung 5.8: Gemessenes in situ Absorptionssignal und angepasstes Linienprofil für die HCl-R3-Linie im Flugstromvergaser REGA ($p=1000$ hPa, $T=1130^{\circ}\text{C}$). Die Messung ist mit der ursprünglichen Laserintensität transmissions-, emissions- und amplitudenkorrigiert. Aus dem Residuum kann eine optische Auflösung von $2.3 \cdot 10^{-4}$ (1σ) und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 40 ermittelt werden.

Die gemessenen Absorptionsprofile wurden 25-fach gemittelt und mit dem Voigt-Linienmodell angepasst. Die Dopplerbreite wurde mit der im Reaktor gemessenen Temperatur berechnet. Für die Linienstärke wurde der in Abschnitt 4.1.2 bestimmte Wert verwendet. Das gemessene Linienprofil stimmt sehr gut mit dem Voigt-Modell überein und führt zu einer optischen Auflösung von $2.3 \cdot 10^{-4}$ (1σ) sowie einem Signal-Rausch-Verhältnis von 40. Daher lässt sich aus der gemessenen Konzentration von 1885 ppm und dem ermittelten Signal-Rausch-Verhältnis eine sehr gute Nachweisgrenze von 45 ppm oder $13 \text{ ppm} \cdot \text{m}$, normiert auf einen Meter Absorptionsstrecke, erreichen. Durch dieses Vorgehen beträgt die Zeitauflösung für die Aufnahme, Auswertung und das Abspeichern eines Absorptionsprofil, und somit eines Konzentrationswertes, nur eine Sekunde.

Die Temperatur für die Bestimmung der HCl Konzentration aus der Linienfläche wurde an einem einzelnen Punkt in der Mitte des Reaktors gemessen. Entsprechend dem in Abbildung 5.7 dargestellten, radialen Temperaturverhalten, kann dies in einer 10 K höheren Maximaltemperatur im Vergleich zur Durchschnittstemperatur resultieren. Dies führt zu einer systematischen Überschätzung der Temperatur aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Linienstärke (siehe Abbildung 5.10 und Gleichung 5.2) In einem Temperaturbereich von 1400 ± 100 K kann die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke als lineare Funktion approximiert werden. Dies entspricht einer Änderung der Linienstärke von 0.15 %/K in diesem Temperaturbereich. Die erwartete Standardabweichung von 20 K für das radiale Temperaturverhalten und eine Überschätzung der Temperatur von 10 K resultiert somit in einer systematischen Konzentrationsunsicherheit von 28 ppm für die ermittelten HCl Konzentrationswerte. Dies liegt jedoch innerhalb der experimentell bedingten Konzentrationsauflösung von 40 ppm und kann noch vernachlässigt werden.

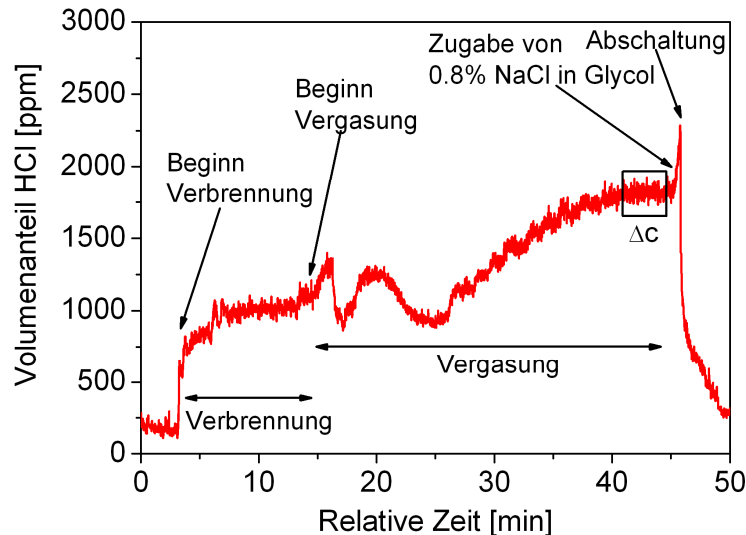


Abbildung 5.9: In situ HCl Konzentrationsverlauf für einen Verbrennungs- / Vergasungszyklus im Flugstromvergaser REGA.

In Abbildung 5.9 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen HCl Konzentration, beginnend mit dem Anfahrvorgang, dem Wechsel in den Vergasungsmodus und schließlich dem Herunterfahren des Reaktors, dargestellt. Für den Großteil des Verlaufes wurde reines Glykol als Treibstoff verwendet. Nach $t=45$ min wurde eine 0.8%-ige NaCl-Glykol Mischung zugegeben, um die HCl Entstehung zu verstärken. Bereits vor dem Beginn des eigentlichen Anfahrvorgangs (in den ersten 3 Minuten in Abbildung 5.9) wurde eine HCl Konzentration von 200 ppm ermittelt. Der Grund hierfür liegt in der elektrischen Beheizung der Reaktorinnenwände und der Tatsache, dass der Vergaser bereits vor den Experimenten in Betrieb war. Da der Reaktor zwischen den Betriebszeiten mit Stickstoff gespült wird, lösen sich durch die elektrische Beheizung der Wände geringe Mengen von HCl. In den darauf folgenden 12 Minuten wurde der Reaktor im Verbrennungsmodus gefahren, was sich in einem starken Anstieg der HCl Konzentration äußerte. Obwohl zu diesem Zeitpunkt reines Glykol als Treibstoff verwendet wurde, konnten signifikante HCl Konzentrationen im Bereich von 1000 ppm nachgewiesen werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es aufgrund der ubiquitären Chlorverbindungen auch bei der Nutzung reinen Glykols zur HCl-Bildung kommen kann.

Die Umschaltung des Reaktors in den Vergasungsmodus geschieht durch eine kontinuierliche Verringerung der Luftzahl (Maßstab für die Luftzufuhr in einer stöchiometrischen Verbrennung) unter 1, bis auf einen Wert von $\lambda=0.43$ sowie einer Erhöhung des zugeführten Treibstoffs (9.5 kg/h) und des Sauerstoffanteils der zugeführten Luft auf bis zu 50%. Diese Einstellungsvorgänge führten auch zu den deutlichen Oszillationen in der gemessenen HCl Konzentration. Nach 40 Minuten war der stationäre Arbeitspunkt des Vergasers mit einer konstanten HCl Konzentration von 1750 ppm erreicht. Durch die stark reduzierenden Bedingungen während der Vergasung lag der Konzentrationswert deutlich über dem des Verbrennungsmodus. Für diese stationäre Phase (schwarz markierter Bereich in Abbildung 5.9) konnte ein Konzentrationsrauschen (1σ) von $\Delta c=40$ ppm (11 ppm·m) ermittelt werden, das noch reale Änderungen in der HCl Konzentration enthielt und daher als eine konservative Abschätzung der Nachweisgrenze herangezogen werden kann.

Der sehr steile Anstieg der HCl Konzentration bei $t=46$ min ist eine Folge des Treibstoffwechsels von purem Glykol zu einer 0.8%-igen NaCl-Glykol-Mischung und demonstriert die hohe Zeitauflösung, die Sensitivität sowie die hohe Dynamik des entwickelten Spektrometers. Direkt nach dem starken Anstieg wurde der Reaktor

heruntergefahren und die Konzentration sank schnell auf den Wert vor dem Anfahrvorgang ab.

Bei einer technischen Vergasung in einem größeren Reaktor können sehr viel höhere Temperaturen bis zu 2000 K auftreten. Um das VCSEL basierte Spektrometer auch in Hochtemperaturprozessen einsetzen zu können, ist die Temperaturabhängigkeit der verwendeten Absorptionslinie zu berücksichtigen. Durch Anwendung der Liniendatenbank HITRAN08 für die temperaturabhängige Linienstärke der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie ist es möglich, durch Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Rahmenbedingungen und der spektroskopischen Konstanten, auf die zu erwartenden Nachweisgrenzen auch in technischen Vergasungsprozessen mit sehr hohen Temperaturen zu schließen (siehe Abbildung 5.10). Voraussetzung dafür ist, dass davon ausgegangen werden kann, dass die optischen Eigenschaften der Messtrecke nicht signifikant schlechter sind als die in der vorliegenden Arbeit vorgefundenen.

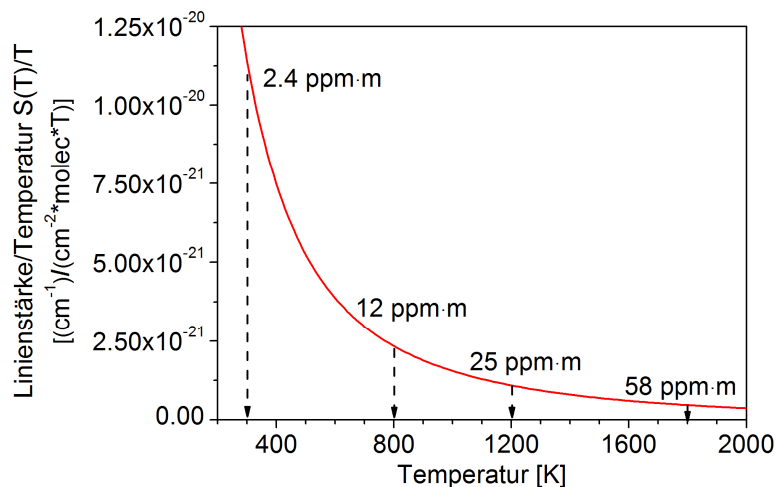


Abbildung 5.10: Temperaturabhängige Linienstärke der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie. Aus den gemessenen Konzentrationen und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann auf die temperaturabhängige Spektrometersensitivität (normalisiert auf 1 m) bei sehr hohen Prozesstemperaturen geschlossen werden.

Die durchgeführten Berechnungen basieren auf einer konservativen Annahme von 10^{-3} für die optische Auflösung. Für eine Temperatur von 1800 K und einem Druck von 1000 hPa würde dies in einer Nachweisgrenze von 58 ppm·m resultieren. Im Flugstromvergaser REGA konnte in den gezeigten Messungen eine mehr als 4mal bessere optische Auflösung erreicht werden. Mit einer angenommenen optischen Auflösung von $2.3 \cdot 10^{-4}$, basierend auf den Ergebnissen, ist somit eine HCl Nachweisgrenze von 13 ppm·m möglich.

Auch diese Ergebnisse wurden aufgrund ihres neuen und wichtigen Beitrages zur Bestimmung von Chlorwasserstoff in Vergasungsanlagen bereits veröffentlicht [156].

5.2.3 In situ H₂O Konzentrationsbestimmung

Wasserdampf ist eines der Hauptprodukte in einer Vergasung und spielt daher eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Effizienz des jeweiligen Prozesses. Das Problem bei der Konzentrationsbestimmung von Wasser mit extraktiven Methoden ist die Kondensation bei der Probennahme. Die Feuchtebestimmung gehört aber auch bei Anwendung der Methode der TDLAS mit zu den am schwierigsten korrekt zu erfassenden Spezies, da Wasser grundsätzlich als Luftfeuchte in praktisch jeder Messumgebung in signifikanten Mengen vorhanden ist. Doch gerade dies kann durch eine geeignete Linienwahl für heiße Prozesse genutzt werden. In Abschnitt 3.1.2 wurde die Selektion der Absorptionslinie für den (16 5 11 - 15 5 10) Übergang bei 1740 nm zur H₂O Bestimmung beschrieben, die hervorragende Eigenschaften für eine Hochtemperaturmessung besitzt. Da die Linie nur bei hohen Temperaturen eine signifikante Linienstärke aufweist, kann auf eine aufwändige Spülung des Messpfades außerhalb des Reaktors verzichtet werden (siehe Abbildung 3.5 und Abbildung 5.14).

In Abbildung 5.11 ist zur Verdeutlichung dieses Umstandes der schematische Aufbau der Lasermessungen am Flugstromvergaser in einer Aufsicht dargestellt.

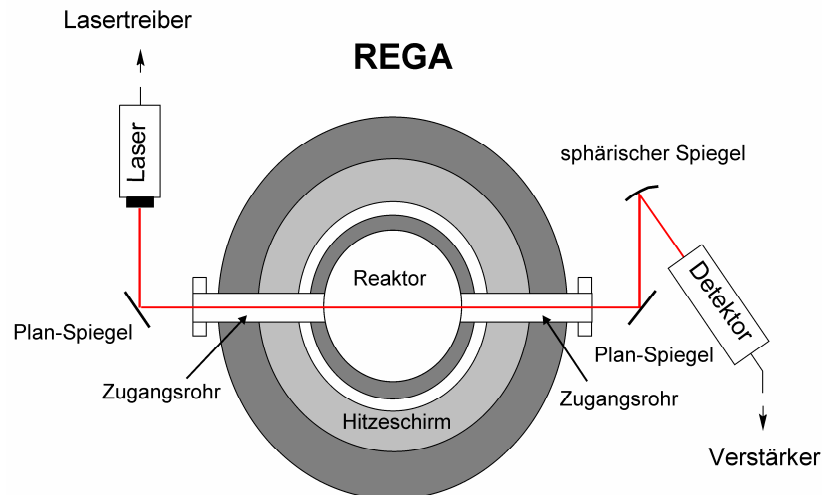


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Aufbaus bei den Messungen an der REGA (Ansicht von oben). Der optische Pfad des Lasers ist in rot dargestellt und entspricht ca. dem 4-fachen der eigentlichen Absorptionsstrecke.

Es lässt sich erkennen, dass der optische Pfad des Laserlichts außerhalb des Reaktors ca. dem 4-fachen der eigentlichen Messstrecke innerhalb des Reaktors entspricht. Der Bereich, der sich komplett außerhalb des Vergasers und dessen Hitzeschirmes befindet, hatte während der durchgeführten Experimente eine Temperatur von ca. 303 K. Da die Linienstärke in diesem Temperaturbereich mehr als 1000mal geringer ist als für die Temperatur im Reaktor, hat der Außenanteil nur einen vernachlässigbaren Anteil an der gemessenen Absorption.

Die Zugangsrohre wurden, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits beschrieben, mit Stickstoff gespült. Dieser hat eine Reinheit von >99.8% und war nicht vorgeheizt. Hier war somit ebenfalls keine zusätzliche Absorption zu erwarten.

Der Laser wurde für die Messungen mit einer Modulationsfrequenz von 1039.8 Hz betrieben. Da es sich bei den Messungen um den gleichen Laser wie für die HCl Bestimmung handelt, musste am Spektrometeraufbau nichts verändert werden. Während der Experimente betrug die Gastemperatur durchschnittlich 1130°C.

Abbildung 5.12 zeigt ein gemessenes H_2O Absorptionsprofil bei der Vergasung von Glykol ohne Zusätze.

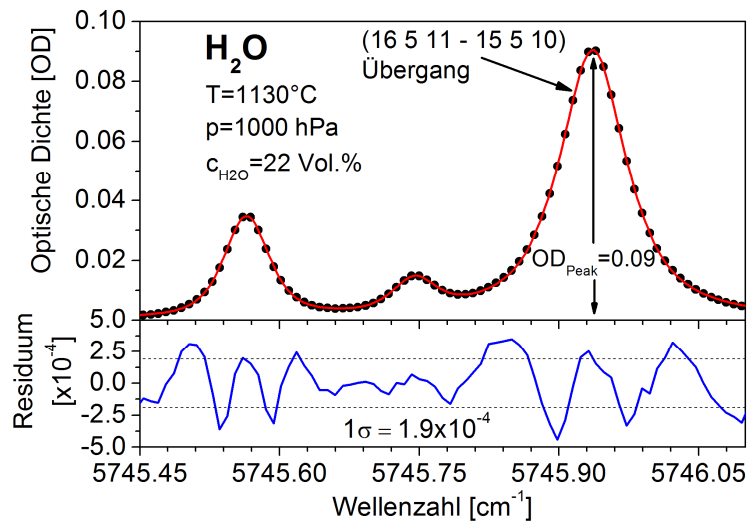


Abbildung 5.12: Gemessenes und angepasstes H_2O Linienprofil des (16 5 11 - 15 5 10) Überganges bei den Messungen in der REGA bei Vergasungsbetrieb. Die Aufnahme erfolgte bei 25-facher Mittelung.

Aufgrund der signifikanten Absorption der benachbarten Absorptionslinien wurden diese in die Anpassung miteinbezogen. Dadurch zeigt das angepasste Voigt-Profil eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die optische Auflösung beträgt $1,9 \cdot 10^{-4}$ (1σ), was in Verbindung mit der maximalen optischen Dichte der Absorptionslinie von 0,09 ein Signal-Rausch-Verhältnis (1σ) von 480 ergibt. Dementsprechend beträgt die Nachweisgrenze 460 ppm bzw. 130 ppm·m bei einer Zeitauflösung von 1 s.

Entsprechend der in Abschnitt 5.2.2 für die HCl Bestimmung durchgeführten rechnerischen Betrachtung ergibt sich mit einer maximalen Temperaturunsicherheit von 10 K eine systematische Konzentrationsunsicherheit von 440 ppm. Dem liegt eine approximierte, lineare Änderung der Linienstärke des H_2O (16 5 11 - 15 5 10) Überganges von 0,02 %/K im Bereich von 1400 ± 100 K zugrunde. Diese Unsicherheit liegt, wie bei den HCl Messungen, innerhalb der durch das Residuum bestimmten Nachweisgrenze.

Der während eines kompletten Verbrennungs- und Vergasungsprozess im Flugstromvergaser REGA bestimmte H_2O Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 5.13 gezeigt.

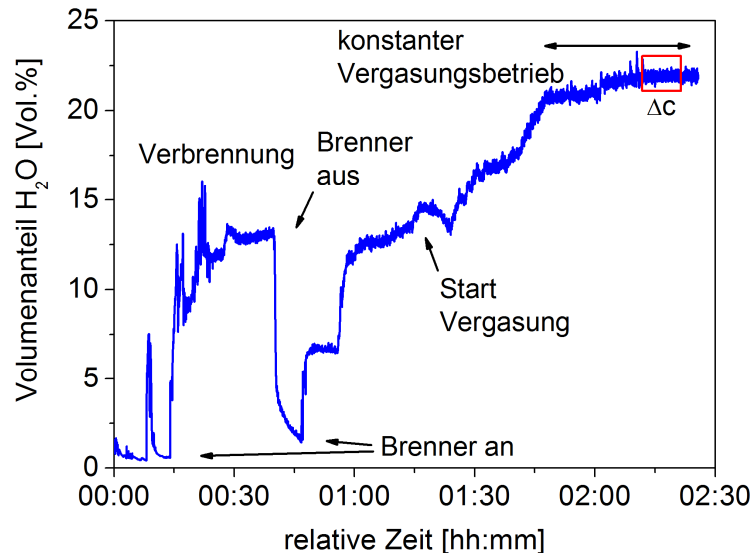


Abbildung 5.13: Ermittelter Konzentrations-Zeitverlauf von H_2O bei den Messungen im Flugstromvergaser REGA.

Zu Beginn des Prozesses traten Komplikationen bei der Inbetriebnahme des Reaktors auf. Dies erklärt die zum Teil erheblichen Schwankungen in der gemessenen Wasserkonzentration. Im Zeitraum von $t=8$ min bis $t=12$ min wurde der Reaktor in den Verbrennungszustand gefahren. Es konnte aber kein stabiler Betrieb erreicht werden und es kam folglich zu einer Abschaltung. Nach $t=14$ min wurde der Reaktor erneut hochgefahren, was sich in einem starken Anstieg der H_2O Konzentration äußerte. Zum Zeitpunkt $t=30$ min war dann ein stabiler Verbrennungspunkt mit einem Wasseranteil von 13 Vol.% erreicht. Allerdings kam es kurz darauf erneut zu einer Abschaltung des Reaktors. Nach dem dritten Anfahrvorgang konnte dann ein stabiler Verbrennungszustand erreicht werden und der Reaktor wurde zum Zeitpunkt $t=1$ h 15 min in den Vergasungsmodus umgeschaltet. Danach wurde sukzessive die Treibstoffmenge und der Sauerstoffanteil der zugeführten Luft erhöht sowie die Luftzahl verringert. Dies resultierte in einer stetig steigenden H_2O Konzentration. Nach $t=1$ h 48 min war dann ein stabiler Vergasungsbetrieb gegeben. In diesem Zeitraum wurde die Standardabweichung (1σ) der ermittelten Konzentrationsänderungen zu 376 ppm bzw. 105 ppm·m bestimmt. Auch hier gilt, dass sich innerhalb dieses Zeitraumes noch reale Änderungen in der Konzentration zugetragen haben.

Der Bereich der Anfahrvorgänge zu Beginn des Prozesses verdeutlicht die Notwendigkeit eines schnellen Messsystems mit hochdynamischem Erfassungsbereich. Das verwendete Spektrometer erfüllt diese Voraussetzungen mit einer nachgewiesenen Zeitauflösung von 1 s und dem gezeigten Dynamikumfang von 1:10000 im höchsten Maße.

Weiterhin ist mit dem Spektrometer, basierend auf dem $1.74\text{ }\mu\text{m}$ VCSEL, auch eine Bestimmung der Feuchte in technischen Hochtemperaturprozessen bis 2000 K oder noch höheren Temperaturen möglich. Abbildung 5.14 veranschaulicht die temperaturabhängige Linienstärke des H_2O (16 5 11 - 15 5 10) Überganges, berechnet mit HITRAN08 [57].

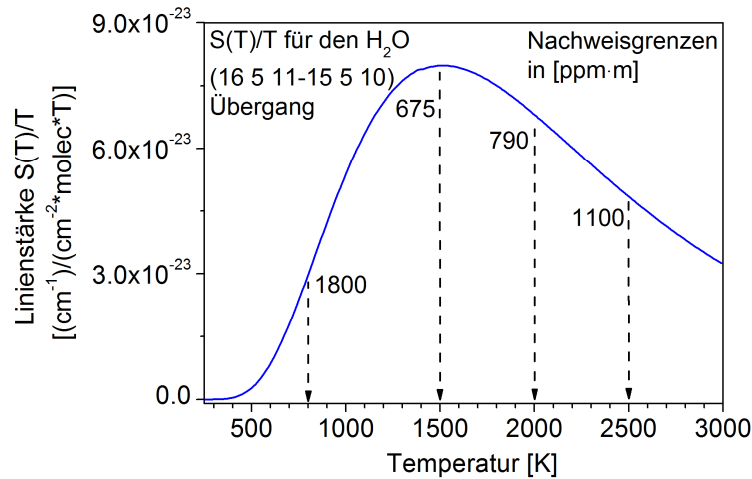


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige Linienstärke des H₂O (16 5 11 - 15 5 10) Überganges. Aus den gemessenen Konzentrationen und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann auf die temperaturabhängige Spektrometersensitivität (normalisiert auf 1 m) bei sehr hohen und niedrigeren Prozesstemperaturen geschlossen werden.

Für eine angenommene optische Auflösung von 10^{-3} ergeben sich die in der Grafik angegebenen Nachweisgrenzen. Aufgrund des vorteilhaften Temperaturverhaltens kann selbst bei einer sehr hohen Temperatur, wie sie in manchen technischen Flammen auftritt, noch von einer Nachweisgrenze im Bereich von 1100 ppm·m ausgegangen werden. Wird die in den Messungen nachgewiesene optische Auflösung von $1.9 \cdot 10^{-4}$ zugrunde gelegt, kann eine Nachweisgrenze von 209 ppm·m erreicht werden.

5.2.4 In situ CO Konzentrationsbestimmung

Kohlenmonoxid kommt in der Vergasungstechnik eine sehr hohe Bedeutung zu. Dies gilt insbesondere für den Prozess der Biomassevergasung, in welchem eine hohe CO Konzentration zur Herstellung des Synthesegases erwünscht ist. Das Gegenteil ist für Verbrennungsprozesse der Fall. Hier ist ein möglichst niedriger CO Ausstoß vorteilhaft. Zum einen weil CO ein hochgiftiges Gas ist und zum anderen stellt es ein Maß für die Effektivität der Verbrennung dar. Hieraus ergibt sich die Schwierigkeit, dass während des Vergasungsprozesses sehr hohe CO Konzentrationen und während der Verbrennung auch sehr niedrige CO Konzentrationen korrekt erfasst werden müssen. Bei herkömmlichen, extraktiven Gasanalysesystemen kommt zu den bereits genannten Schwierigkeiten somit noch die Problematik des benötigten Dynamikumfangs hinzu, welchen diese Geräte oft nicht mit der nötigen Genauigkeit oder überhaupt nicht liefern können.

Die in Abschnitt 3.1.3 ausgewählte CO R(20) Absorptionslinie erlaubt hier mittels der Methode der TDLAS eine genaue Bestimmung der CO Konzentration in einem Verbrennungs- und Vergasungsprozess mit hoher Dynamik. Dies wird im Folgenden verdeutlicht.

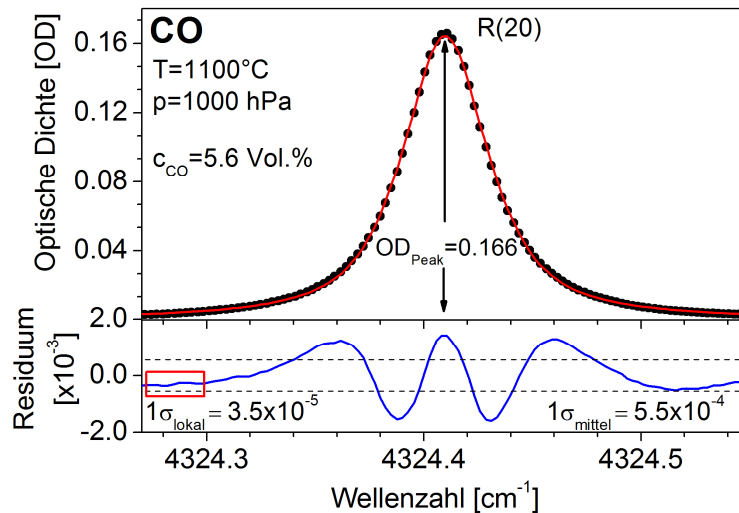


Abbildung 5.15: Gemessenes und gefittetes CO R(20) Linienprofil während des Vergasungsprozesses im Flugstromvergaser REGA.

Der DFB-Diodenlaser bei 2313 nm wurde für die Messungen mit einer Frequenz von 1039.8 Hz moduliert. Abweichend von den zuvor beschriebenen Spektrometeraufbauten kam in diesem Fall eine andere Messkarte (1.25 MS/s, 16 bit) sowie ein anderer Detektor zum Einsatz (InGaAs, $\lambda_{\text{peak}} = 2.3 \mu\text{m}$, Durchmesser 1 mm). In diesem Fall konnte eine Messkarte mit höherer vertikaler Auflösung (16 bit) gewählt werden, da die im Vergleich zum VCSEL niedrige Abstimmtiefe des 2313 nm DFB-Diodenlasers nur eine geringere Samplingrate zur Erfassung der Messpunkte erfordert.

Während der durchgeführten Experimente betrug die durchschnittliche Temperatur im Reaktor 1100°C. In Abbildung 5.15 ist die gemessene und mit dem Voigtprofil angepasste CO R(20) Absorptionslinie bei einer Temperatur von 1100°C und einem Druck von 1000 hPa dargestellt. Es konnte bei einer 300-fachen Mittelung und einer Zeitauflösung von 1 s eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Fit festgestellt werden. In der Residuumsstruktur ist zu erkennen, dass der Fit im Linienmaximum nicht genau mit der Messung übereinstimmt. Dies kann auf eine ungenaue Temperaturmessung zu diesem Zeitpunkt zurückgeführt werden. Trotzdem ergibt sich eine sehr gute optische Auflösung (1σ) von $1.9 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 300. Daraus folgt eine Nachweisgrenze von 185 ppm bzw. 52 ppm·m. In diesem Fall beträgt die aus der maximalen Temperaturunsicherheit von 10 K folgende systematische Konzentrationsunsicherheit 52 ppm, basierend auf einer approximierten, linearen Änderung der Linienstärke der CO R(20) Absorptionslinie von 0.1 %/K im Bereich von 1400 ± 100 K.

Wird die Residuumsstruktur außerhalb des durch das Linienmodell beeinflussten Bereiches (roter Kasten in Abbildung 5.15) betrachtet, resultieren hieraus aus messtechnischer Sicht realere Werte für die Nachweisgrenzen. Somit kann die optische Auflösung auf einen Wert von $3.5 \cdot 10^{-5}$ verbessert werden und das Signal-Rausch-Verhältnis steigt auf über 5000. Damit sinkt die Nachweisgrenze auf 12 ppm bzw. 4 ppm·m.

Die Aufnahme der CO Konzentration für einen Verbrennungs- und Vergasungsvorgang ist in Abbildung 5.16 zu sehen.

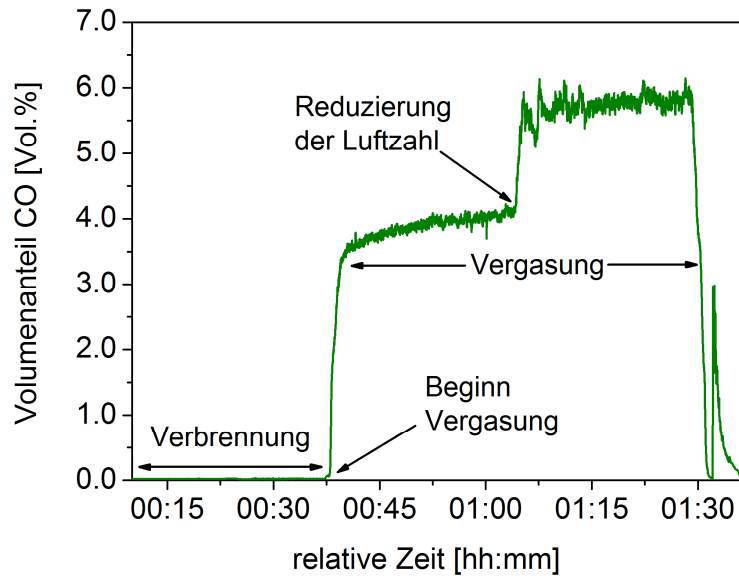


Abbildung 5.16: In situ CO Konzentrationsverlauf für einen Verbrennungs- / Vergasungszyklus im Flugstromvergaser REGA.

Die Messung des CO Konzentrationsverlaufes wurde gestartet, als sich der Reaktor bereits im Verbrennungsmodus befand. Bei $t=38$ min wurde der Reaktor in den Vergasungszustand geschaltet und die CO Konzentration stieg auf einen Wert von 4.0 Vol.% an. Zum Zeitpunkt $t=1$ h 05 min wurde die Luftzahl von 0.6 auf 0.5 gesenkt, wodurch die Konzentration auf fast 6.0 Vol.% anstieg. Im Zuge dieses Vergasungszyklus konnte der zugeführten Luft kein zusätzlicher Sauerstoff beigemischt werden. Ist dies jedoch möglich, könnten Konzentrationen bis zu 20 Vol.% CO erreicht werden. Nach $t=1$ h 29 min wurde der Reaktor zurück in den Verbrennungsmodus geschaltet. Der darauf folgende kurze, aber signifikante Anstieg der CO Konzentration bei $t=1$ h 32 min lag an einer kurzzeitigen Unterversorgung des Reaktors mit Luft. Dies demonstriert zum wiederholten Male die hohe Zeitauflösung des verwendeten Spektrometers.

Durch den starken Konzentrationsanstieg mit Beginn der Vergasung bei $t=38$ min ist der Konzentrationsverlauf während der Verbrennung in Abbildung 5.16 nicht zu erkennen. In Abbildung 5.17 ist der Zeitbereich der Verbrennung vor dem Wechsel in den Vergasungsmodus nochmals skaliert dargestellt.

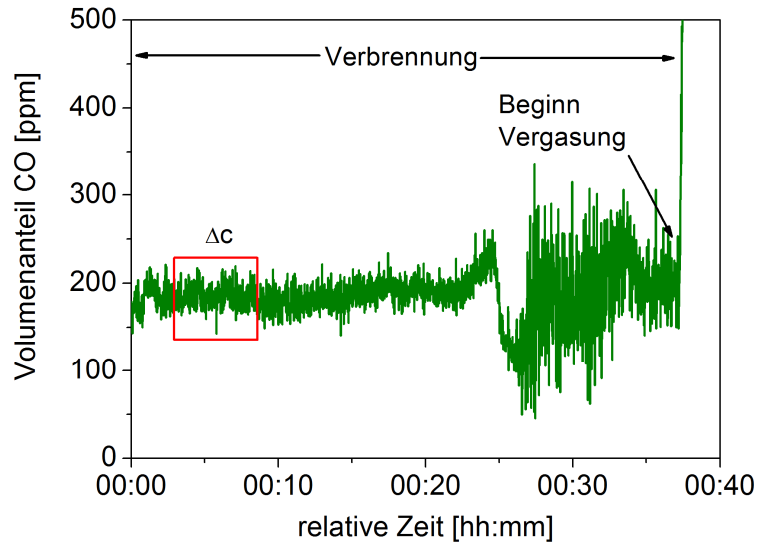


Abbildung 5.17: In situ CO Konzentrationsverlauf für den Verbrennungsmodus vor dem Umschalten in den Vergasungsmodus.

Im Verbrennungsmodus wurde zu Beginn eine CO Konzentration im Bereich von 200 ppm gemessen. Nach $t=23$ min fällt die Konzentration auf 100 ppm ab und ist bis zum Beginn der Vergasung starken Schwankungen unterworfen. Dies liegt an den vorbereitenden Maßnahmen zur Umschaltung in den Vergasungsmodus. Das während der Verbrennung bestimmte Konzentrationsrauschen (1σ) betrug nur äußerst geringe 12 ppm bzw. 4 ppm·m, ohne Berücksichtigung der realen Änderungen der Konzentration. Dies bestätigte die Ermittlung der Nachweisgrenze durch das lokale Residuum in Abbildung 5.15, da die angegebene Nachweisgrenze mit dem Konzentrationsrauschen übereinstimmt.

Diese Messungen beweisen eindrucksvoll die Möglichkeiten des entwickelten CO Spektrometers. Es können CO Konzentrationen vom einstelligen ppm-Bereich bis zu 50 Vol.% und mehr mit einer Zeitauflösung von nur 1 s nachgewiesen werden. Dies entspricht einem exzellenten Dynamikumfang von 1:100000 und macht das Spektrometer somit für nahezu alle erdenklichen in situ Anwendungen in einer Vielzahl von Prozessen einsetzbar.

Hierunter fallen auch technische Hochtemperaturprozesse mit Temperaturen von 2000 K, da der Verlauf der temperaturabhängigen Linienstärke hierfür besonders vorteilhaft ist (Abbildung 5.18).

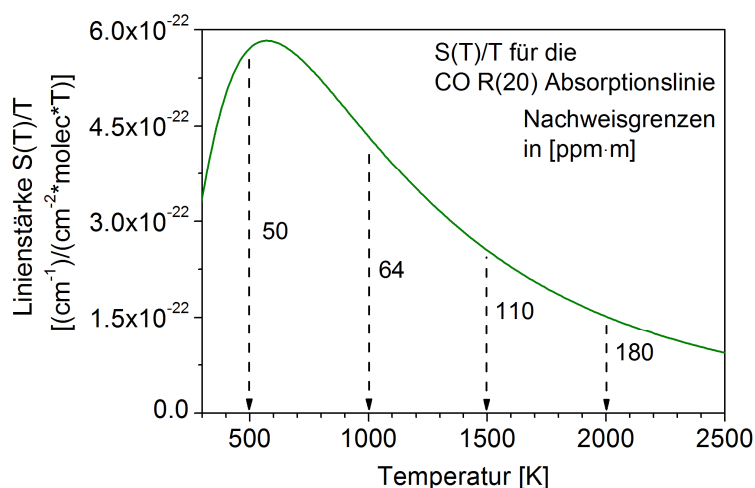


Abbildung 5.18: Temperaturabhängige Linienstärke der CO R(20) Absorptionslinie. Aus den gemessenen Konzentrationen und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann auf die temperaturabhängige Spektrometersensitivität (normalisiert auf 1 m) bei sehr hohen und niedrigeren Prozesstemperaturen geschlossen werden.

Für eine angenommene optische Auflösung von 10^{-3} ergibt sich bei 2000 K eine Nachweisgrenze von 180 ppm·m. Ausgehend von der bestimmten optischen Auflösung von bis zu $3.5 \cdot 10^{-5}$ kann selbst bei dieser Temperatur eine Nachweisgrenze von 7 ppm·m erreicht werden.

5.2.5 Übersicht der Ergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse hinsichtlich der optischen Auflösung, des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Nachweisgrenzen für die im Vergasungsprozess absolut bestimmten Spezies aufgelistet. Die Zeitauflösung betrug in allen Fällen eine Sekunde.

Molekül (λ_{Laser})	Opt. Auflösung (1σ)	S/N	Nachweisgrenze
HCl (1742 nm)	$2.3 \cdot 10^{-4}$	40	45 ppm (13 ppm·m)
CO (2313 nm)	$3.5 \cdot 10^{-5}$	5000	12 ppm (4 ppm·m)
H ₂ O (1740 nm)	$1.9 \cdot 10^{-4}$	480	460 ppm (130 ppm·m)

Tabelle 5.1: Übersicht der Ergebnisse für die optische Auflösung, das Signal-zu-Rausch Verhältnis und die Nachweisgrenzen für alle im Flugstromvergaser REGA bestimmten Gasspezies.

5.3 Biomasseverbrennung

Das Heizen mit Biomasse findet in privaten Haushalten in Deutschland zunehmendes Interesse [4]. In etwa 20% der Haushalte in Deutschland wird mit Scheitholz, Holzbriketts, Pellets oder Hackschnitzeln geheizt. Vorwiegend handelt es sich dabei um Kleinfeuerungsanlagen wie z.B. Scheitholzöfen, Kaminöfen oder Kachelöfen zur Erwärmung einzelner Wohnräume. Idealerweise entstehen bei der effizienten Verbrennung des Holzes nur Kohlendioxid (CO_2), Asche und Wasserdampf (H_2O). Einen großen Einfluss auf das Brennverhalten hat dabei der Wassergehalt des Brennstoffs, d.h. der Wasserdampfanteil in der Verbrennung stellt gleichzeitig ein Maß für deren Effizienz dar. In der Praxis enthält Holz jedoch immer geringe Mengen an Stickstoff-, Schwefel- und Chlorverbindungen. Dadurch entstehen bei der Verbrennung schädliche Stickstoff- und Schwefeloxide sowie Salzsäure in Form von Chlorwasserstoff (HCl). Bei einer unvollständigen Verbrennung entsteht ferner giftiges Kohlenmonoxid (CO) und das klimaschädliche Methangas (CH_4).

Die meisten Regelungen, die den Ausstoß solcher Kleinfeuerungsanlagen festlegen, stammen aus dem Jahr 1988. Erst Anfang 2010 traten hierfür neue Regelungen und Grenzwerte in Kraft [157], die allerdings bereits 2015 nochmals verschärft werden sollen. Daher ist eine genaue in situ Bestimmung der genannten Gasspezies während der Verbrennung in einer Kleinfeuerungsanlage von großer Bedeutung. Die in diesem Abschnitt beschriebene absolute Konzentrationsbestimmung von HCl , H_2O , CO , CH_4 und CO_2 wurden dazu in einem handelsüblichen, geschlossenen Scheitholzofen zur Verbrennung gepresster Holzscheite durchgeführt.

5.3.1 Experimentelle Rahmenbedingungen

Die Messungen wurden in einem Scheitholzofen mit einer Länge von 40 cm durchgeführt. Als Brennstoff dienten handelsübliche Standard-Holzpresslinge mit einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 9 cm. Der Laserstrahl wurde für die Messungen in Abständen von 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge entlang deren Längsachse geleitet (Abbildung 5.19). Unter Verwendung von drei Thermo-elementen vom Typ K wurde die Temperatur auf der jeweiligen Messebene erfasst, von denen eines in der Mitte ($x=0$ cm) und die anderen beiden jeweils 10 cm links und rechts ($x=-10$ cm und $x=+10$ cm) von diesem entlang des optischen Pfades positioniert waren.

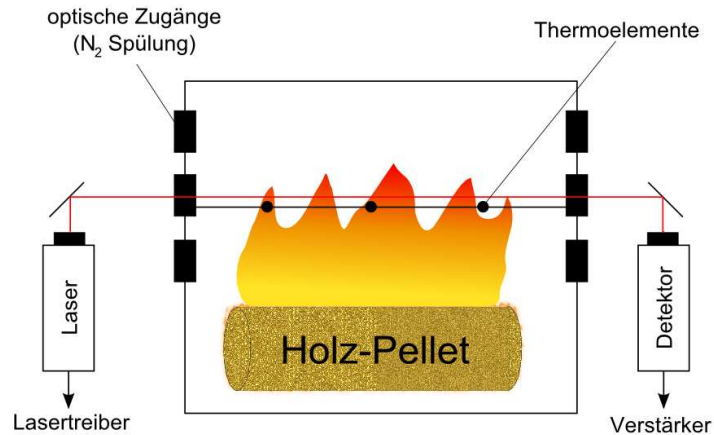


Abbildung 5.19: Schematischer Aufbau der Lasermessungen am Scheitholzofen. Der Laserstrahl wurde in Abständen von 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge entlang deren Längsachse geleitet.

Dies war nur für die Ermittlung der CO Konzentration nicht der Fall, da hier eine gleichzeitige Bestimmung auf allen drei Ebenen durchgeführt werden konnte. Hierfür war jeweils ein Thermoelement für jede Ebene, in der Mitte ($x=0$ cm) des Scheitholzofens, zentral über dem Holzpressling angebracht.

Die Führung des Laserstrahls für die Bestimmung der HCl, H₂O, CO₂ und CH₄ Konzentrationen erfolgte durch zwei Planspiegel, und die Fokussierung auf den Detektor mittels eines sphärischen Spiegels (Brennweite 7.5 cm). Dabei entspricht die Länge der in situ Messstrecke der Länge des Scheitholzofens. Für CO wurden zusätzlich Strahlteiler und weitere Detektoren eingesetzt.

Die präzise Konzentrationsbestimmung mittels Laserabsorptionsspektroskopie im Scheitholzofen erfordert weiterhin die Möglichkeit einer direkten Durchstrahlung des Ofenraumes. Zu diesem Zweck wurden neue, speziell für laseroptische Verfahren optimierte, optische Zugänge zum Prozess entwickelt und gebaut. Zur besseren Hitzebeständigkeit wurden alle Teile aus Edelstahl angefertigt. Innerhalb der Zugangsstutzen wurden keilte und temperaturstabile Saphirfenster mit einem Durchmesser von 2.54 cm verwendet, die sowohl die vom Prozess gegebenen Bedingungen (starke Temperaturgradienten), als auch die laseroptischen Voraussetzungen erfüllen. Die besondere Bauart der Zugangsstutzen erlaubt zudem eine einfache und schnelle Demontage für eine eventuelle Reinigung der Fenster. Um Verunreinigungen der Fenster durch starke Rußbildung zu vermeiden, wurde eine Stickstoffspülung der Fenster ermöglicht. Hierfür wurde der Stickstoff durch eine Bohrung in die Zugangsstutzen geleitet, um dann mithilfe eines Filters laminar über die Fensteroberflächen zu strömen. Um störende Temperaturgradienten am Fenster durch den Stickstoffstrom zu verhindern, wurde dieser durch die heißen Abgase in einem Kupferrohr im Kamin des Ofens vorgewärmt. Somit war eine den Prozesstemperaturen angepasste Spülung der Saphirfenster gewährleistet (Abbildung 5.20).



Abbildung 5.20: Aufnahme eines Optik-Zugangsstutzens mit Fenster während der Verbrennung innerhalb des Scheitholzofens. Auf dem Fenster ist keine Rußbildung erkennbar; der Stutzen selbst ist stark verrußt.

Für den Laserbetrieb wurde für alle Spektrometer eine Modulationsfrequenz von 1039.8 Hz für eine effektive Transmissions- und Emissionskorrektur verwendet.

Trotz der für eine Verbrennung üblichen, starken Flammenbildung und den damit einhergehenden Störungen des Laserlichts beim Durchgang durch den Scheitholzofen (siehe Abschnitt 5.1.1) konnte durch den Einsatz der fokussierenden, sphärischen Spiegel eine gute Transmission erreicht werden (Abbildung 5.21).

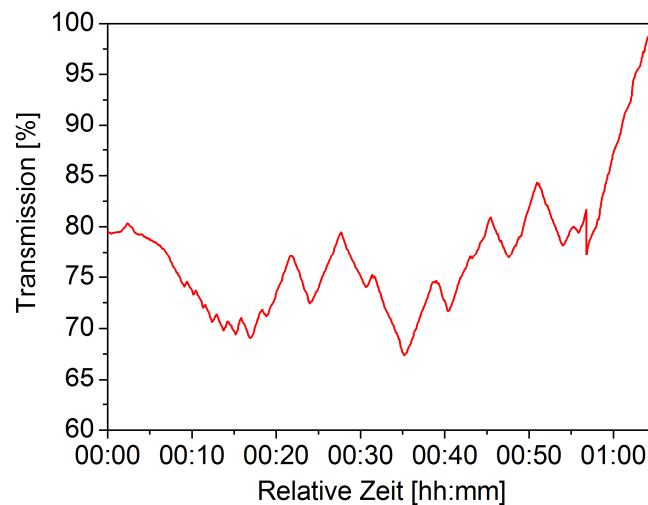


Abbildung 5.21: Auf 100% normiertes Transmissionsverhalten des in situ Kanals 2 cm oberhalb des Holzpresslings während der Verbrennung eines Holzpresslings im Scheitholzofen.

Es ist zu erkennen, dass die Transmission des Laserlichts nie unter 65% sinkt. Zum Ende der Verbrennung, wenn das verbrannte Holz in die Glutphase übergeht und sich langsam abkühlt, steigt die Transmission wieder deutlich an. Wie im Folgenden deutlich wird, konnten die beobachteten Transmissionschwankungen im Auswerteprozess effektiv korrigiert werden und hatten daher keinen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse.

5.3.2 In situ HCl Konzentrationsbestimmung

Die Messungen der HCl und der H_2O Konzentration wurden sequentiell für die drei vertikalen Messebenen über den Holzpresslingen durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die jeweilige Messebene sicherzustellen, erfolgten die Messungen an drei aufeinander folgenden Tagen mit immer der gleichen Messreihenfolge. Dadurch konnte wieder der bereits in Abschnitt 5.2.2 benutzte Spektrometernaufbau eingesetzt werden.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden die Temperaturen der drei Thermoelemente für jede Messebene zeitlich gemittelt. Abbildung 5.22 zeigt die gemittelten Temperaturen während der sequentiellen Verbrennung 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge während der HCl Messungen.

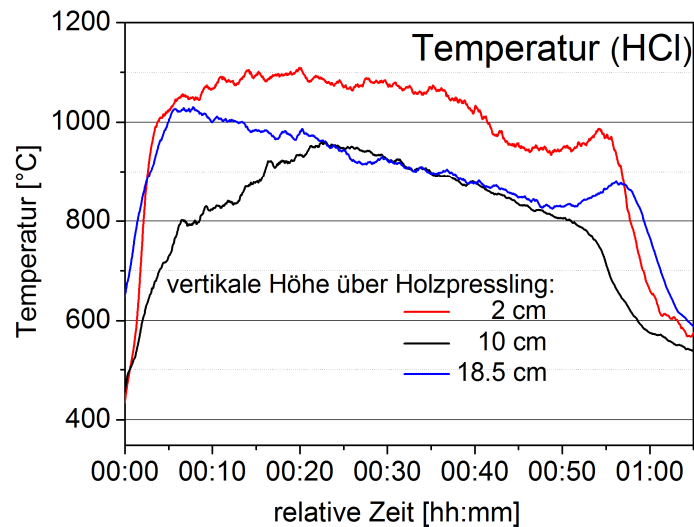


Abbildung 5.22: Zeitverlauf der gemittelten Temperaturen während der sequentiellen Verbrennung von Holzpresslingen 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge.

In Abbildung 5.23 ist das gemessene Profil der H^{35}Cl R(3) Absorptionslinie während der Verbrennung eines Holzpresslings bei einer Temperatur von 900°C und einem Druck von 1000 hPa für die Position 2 cm über dem Holzpressling zu sehen.

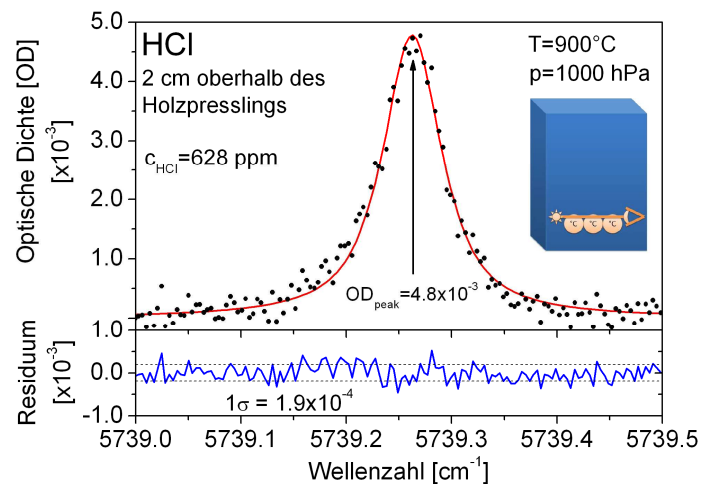


Abbildung 5.23: Gemessenes und gefittetes Linienprofil im Scheitholzofen bei einer Gastemperatur von 900°C.

Die gemessenen Linienprofile wurden 25-fach gemittelt und mit dem Voigt-Linienmodell angepasst. Hierbei wurde die Dopplerbreite zu jedem Zeitpunkt aus der gemessenen Temperatur berechnet. Die Zeitauflösung für diesen Vorgang betrug 1 s. Aus der guten Übereinstimmung zwischen Anpassung und gemessenen Daten folgt eine optische Auflösung von $1.9 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 25. Dies entspricht bei einer gemessenen Konzentration von 628 ppm einer Nachweisgrenze von sehr guten 25 ppm oder 9 ppm·m. Damit liegt die Nachweisgrenze nochmals niedriger als der für die Vergasung im Flugstromvergaser REGA ermittelte Wert (siehe Abschnitt 5.2.2).

Wie bereits erwähnt, wurde die Temperatur durch Mittelung der gemessenen Temperaturen der drei lateral angebrachten Thermoelemente für jede Messebene bestimmt. In Abbildung 5.24 sind die Temperaturen der einzelnen, lateral montierten Thermoelemente für den unteren Kanal, 2 cm oberhalb des Holzpresslings, während der Verbrennung eines Holzpresslings dargestellt. Für diese Messposition traten die maximalen Temperaturabweichungen auf.

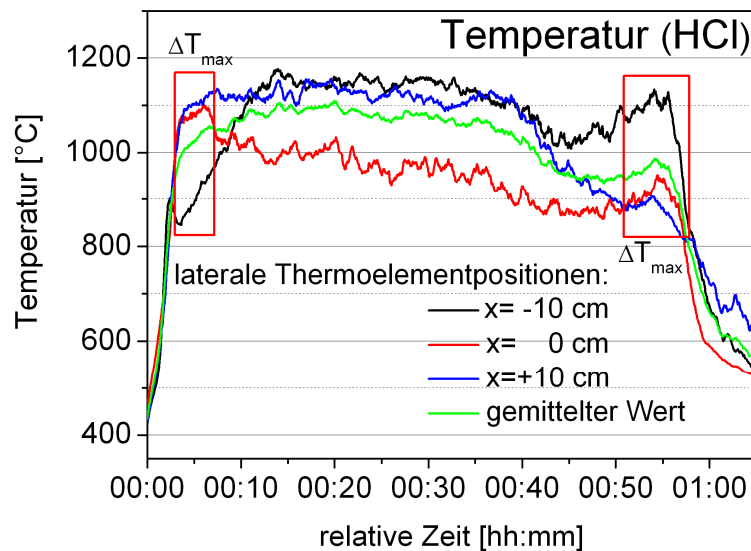


Abbildung 5.24: Zeitverlauf der gemessenen Temperaturen für die drei lateralen Thermoelementpositionen ($x = -10$ cm, $x = 0$ cm und $x = +10$ cm) sowie der gemittelten Temperatur während der Verbrennung 2 cm oberhalb des Holzpresslings. Aus den rot markierten, maximalen Temperaturabweichungen ergibt sich eine maximale Temperaturunsicherheit (1σ) von 79 K.

Bei ungleichmäßigem Abbrand der Holzpresslinge, was vor allem zu Beginn und gegen Ende der Verbrennungsphase (siehe rot markierte Bereiche in Abbildung 5.24) der Fall war, führt dies bei der wegstrecken-intergrierten Lasermessung zu einer Temperaturunsicherheit und damit zu einer Konzentrationsunsicherheit für jeden Messzeitpunkt. Die maximale Temperaturunsicherheit (1σ) wurde in diesem Bereich zu 79 K bestimmt. Basierend auf den selben Berechnungen, wie sie bereits in Abschnitt 5.2 für alle untersuchten Spezies durchgeführt wurden, folgt hieraus eine maximale Konzentrationsunsicherheit von 126 ppm. Dies gilt allerdings nur für die Messpunkte mit maximaler Temperaturinhomogenität. Während der Hauptverbrennungsphase der Holzpresslinge verbrannten diese in allen Fällen sehr gleichmäßig, womit die Konzentrationsunsicherheit für den Großteil des Konzentrations-Zeitverlaufs deutlich geringer ist. Da dieses Verhalten für alle untersuchten Holzpresslinge nahezu identisch war, wurde für die Bestimmung der Konzentrationsunsicherheit der anderen Gasspezies immer der Wert von 79 K für die maximale Temperaturunsicherheit verwendet. Die absolute Konzentrationsunsicherheit unterscheidet sich allerdings für jede Spezies, da

für jede Spezies eine andere Temperaturabhängigkeit der Linienstärke vorliegt. Dies wird in den entsprechenden Abschnitten erläutert.

Abbildung 5.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen HCl Konzentration für die sequentielle Verbrennung von drei Holzpresslingen in einer Höhe von 2 cm, 10 cm und 18.5 cm über dem jeweiligen Holzschicht. Zu Beginn der Verbrennung steigt die HCl Konzentration für alle Kanäle an - bis auf maximal 1100 ppm für den unteren Kanal - und sinkt dann in der Glutphase, ohne Flammenbildung, bis zum Ende der Messung ab. Der ermittelte Verlauf deckt sich mit dem einer typischen Holzverbrennung.

Zu Beginn der Verbrennung verdampfen das im Brennstoff gespeicherte Wasser und sonstige leicht flüchtige Stoffe. Danach zersetzt sich der Brennstoff bei Temperaturen ab etwa 150°C. Dabei entsteht ein Gasgemisch, das aufgrund der reduzierenden Bedingungen hohe Anteile HCl und CO enthält. Ab einer Temperatur von etwa 400 bis 500°C vergasen auch die festen, organischen Bestandteile und verbinden sich mit Luftsauerstoff überwiegend zu weiteren Anteilen von CO. Während der darauf folgenden Verbrennung reagieren die bis dahin gebildeten Gase mit zusätzlichem Luftsauerstoff zu CO₂ und H₂O.

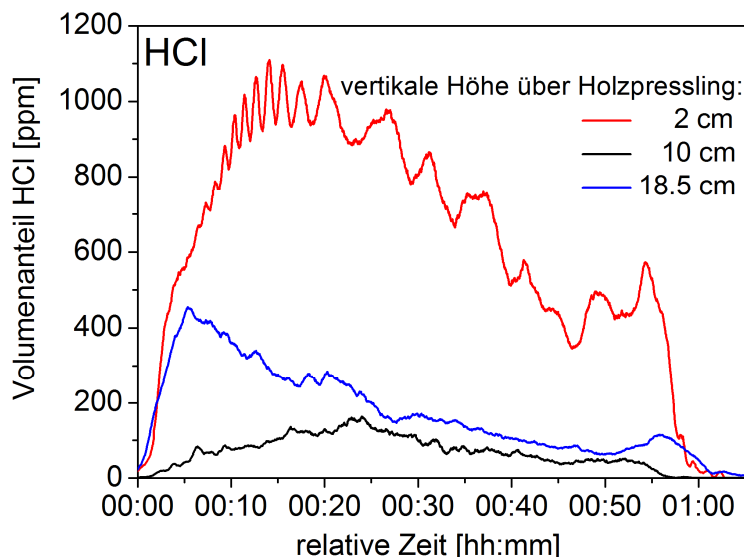


Abbildung 5.25: Zeitverlauf der gemessenen HCl Konzentrationen für die sequentielle Verbrennung von Holzpresslingen 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge.

Die maximalen HCl Konzentrationen wurden für die Position 2 cm über dem Holzpressling bestimmt, da hier während der gesamten Verbrennung die am stärksten reduzierenden Bedingungen vorherrschen. Weiterhin wurde für den mittleren Kanal eine niedrigere Konzentration als für den oberen Kanal gemessen. Eine Erklärung hierfür liefern die unterschiedlich starke Begünstigungen für die Bildung und die Abbaurate von HCl in Abhängigkeit von der Höhe in der Flamme sowie die Entstehung komplexer Luftzirkulationen innerhalb des Brennraumes.

Die Ermittlung der erreichbaren Nachweisgrenzen für industrielle Verbrennungsprozesse bei höheren Temperaturen erfolgt analog zu Abschnitt 5.2.2. Somit würde sich bei einer Temperatur von 1800 K und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} eine Nachweisgrenze von 80 ppm·m ergeben. Für die tatsächlich erreichte optische Auflösung von $1.9 \cdot 10^{-4}$ kann sogar ein Wert von 16 ppm·m erzielt werden.

5.3.3 In situ H₂O Konzentrationsbestimmung

Die Bedeutung der Wasserdampfkonzentration für die Effizienz von Verbrennungs- und Vergasungsprozessen wurde im Laufe dieser Arbeit bereits deutlich gemacht. Für die Bestimmung im Scheitholzofen war das Vorgehen dasselbe wie für die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen HCl Messungen. Auch hier stimmen die gemessenen Linienprofile gut mit den angepassten Voigt-Funktionen überein (Abbildung 5.26).

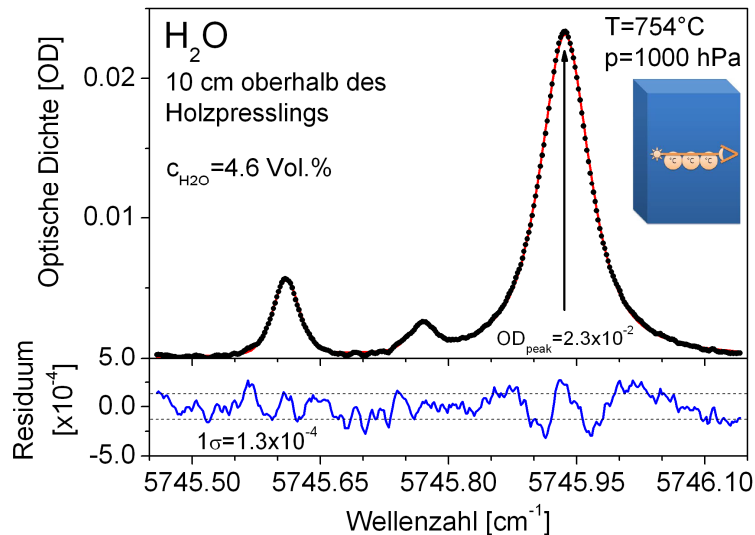


Abbildung 5.26: Gemessenes und gefittetes Linienprofil des H₂O (16 5 11 - 15 5 10) Überganges im Scheitholzofen bei einer Gastemperatur von 900°C.

Dadurch konnten die optische Auflösung (1σ) zu $1,3 \cdot 10^{-4}$ und das Signal-Rausch-Verhältnis zu 190 bestimmt werden. Hieraus ergibt sich eine Nachweisgrenze von 247 ppm oder 90 ppm·m für eine absolute und probennahmefreie Wasserbestimmung in einer heißen Umgebung ohne die Notwendigkeit einer Spülung der Absorptionsstrecke außerhalb des Reaktionsraumes. Entsprechend den Berechnungen für H₂O in Abschnitt 5.2.3 ergibt sich für die maximale Konzentrationsunsicherheit ein Wert von 700 ppm basierend auf der maximalen Temperaturunsicherheit von 79 K.

In Abbildung 5.27 sind die gemessenen H₂O Konzentrationen für die sequentielle Verbrennung von drei Holzpresslingen in einer Höhe von 2 cm, 10 cm und 18.5 cm zu sehen.

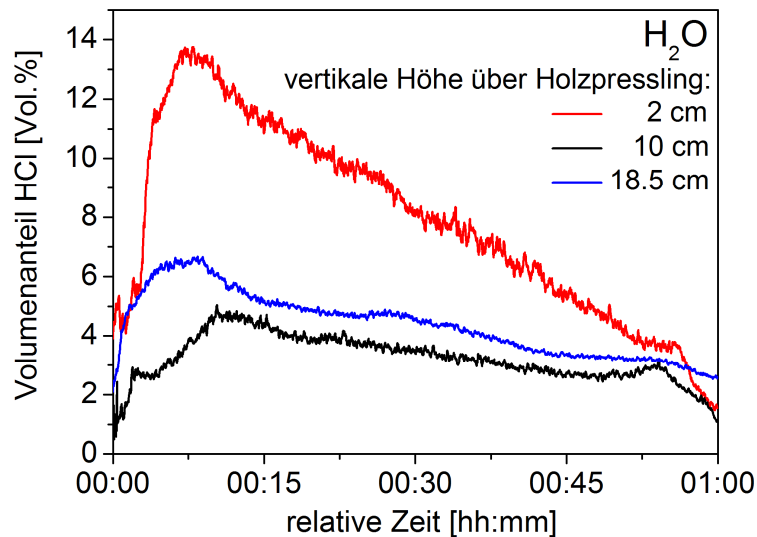


Abbildung 5.27: Zeitverlauf der gemessenen H_2O Konzentrationen für die sequentielle Verbrennung von Holzpresslingen 2, 10 und 18.5 cm oberhalb der Holzpresslinge.

Für alle drei vertikalen Positionen steigen die H_2O Konzentrationen mit dem Beginn der Verbrennung und sinken dann langsam bis zum Ende der Verbrennung ab. Wieder wurden die höchsten Konzentrationen - bis zu 13.7 Vol.% - für die Position 2 cm über dem Holzpressling gemessen. Weiterhin ist die gemessene Wasserkonzentration für die 18.5 cm Position über den gesamten Zeitverlauf höher als die der 10 cm Position. Dies spricht dafür, dass dieser, schon beim HCl Konzentrationsverlauf beobachtete, Effekt auf Rückströmungs- und Zirkulationsvorgängen innerhalb des Brennraumes zurückzuführen ist.

Die Erweiterung der Messungen auf Verbrennungen bei Temperaturen bis 2000 K lässt für eine optische Auflösung von 10^{-3} ein Nachweisgrenze von 725 ppm·m und für die im Scheitholzofen bestimmte, optische Auflösung von $1.3 \cdot 10^{-4}$ einen Wert von 95 ppm·m erwarten.

5.3.4 In situ CO Konzentrationsbestimmung

Die Bestimmung der CO Konzentration ist auch in Kleinf Feuerungsanlagen von großer Bedeutung, da es sich zum einen um ein stark toxisches Atemgift handelt und zum anderen ein Maß für die Effizienz der Verbrennung darstellt. Daher wurde die CO Konzentration auf allen drei vertikalen Messebenen simultan erfasst. Für die Messungen wurden zeitgleich für jeden Kanal die Temperaturen mittels K-Typ Thermoelementen in der Mitte des Ofens bestimmt (Abbildung 5.28).

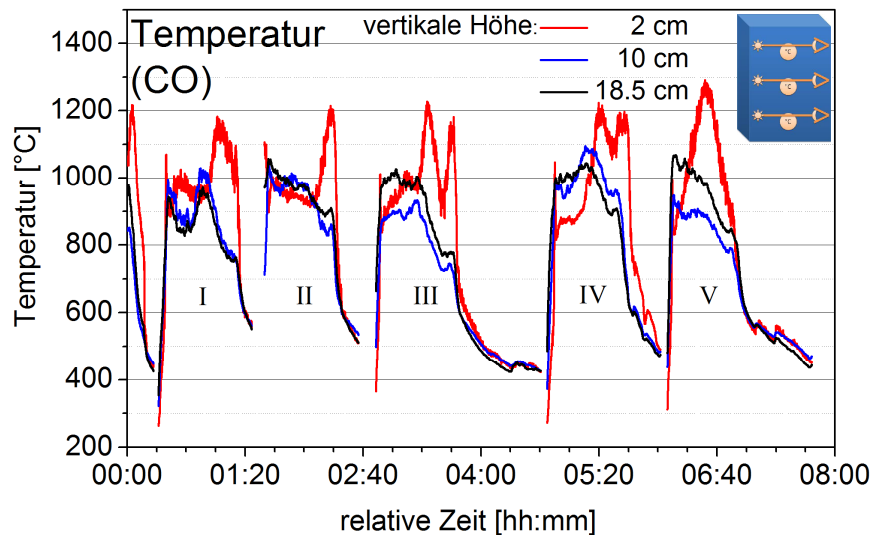


Abbildung 5.28: Temperaturverlauf während der Messung der CO Konzentration. Die Messung erfolgte mit jeweils einem Thermoelement in der Mitte der drei optischen Pfade.

Aus den HCl Messungen (siehe Abschnitt 5.3.2) ist bekannt, dass für die Temperaturen mit einer maximalen Unsicherheit (1σ) von 79 K der Wert des mittleren Sensors als integrativer Wert für die Auswertung verwendet werden kann. Der Laser wurde für die Messungen mit einer Frequenz von 1039.8 Hz moduliert und der Laserstrahl über 2 Strahlteiler und einen Planspiegel entlang des jeweiligen Messpfades geleitet. Das transmittierte Laserlicht wurde über Planspiegel und sphärische Spiegel auf die Detektoren fokussiert (3x InGaAs, $\lambda_{\text{peak}} = 2.3 \mu\text{m}$, Durchmesser 0.3 mm, 0.5 mm und 1 mm). Da in diesem Fall alle drei Kanäle gleichzeitig erfasst und digitalisiert werden mussten, wurde die schnellere Messkarte benutzt, die schon für die HCl und H₂O Messungen zum Einsatz kam (60 MS/s, 12 bit).

Während der simultanen Ofenmessung konnte somit ein kompletter Datensatz für die Verbrennung von 5 Holzpresslingen zur CO Konzentrationsbestimmung generiert werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgte wieder mit einer Linienanpassung des Voigt-Modells. Die aus dem CO Absorptionssignal per Kurvenanpassung extrahierte, druckabhängige Lorentzbreite wurde für niedrige Absorptionen mittels eines angepassten Korrekturalgorithmus, stabilisiert. Die Dopplerbreite wurde unter Verwendung der gemessenen Temperatur für den jeweiligen Messzeitpunkt berechnet. Um zu starke Schwankungen der Transmission abzufangen, wurden die Daten teilweise gleitend gemittelt. Dabei wurde die Anzahl der Mittel dynamisch an die Stärke der Absorption angepasst, um eine ausreichende optische Auflösung für die Auswertung der einzelnen Linienprofile zu erhalten.

In Abbildung 5.29, Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31 sind die zum selben Zeitpunkt gemessenen Profile der CO R(20) Absorptionslinie für die vertikalen Positionen 2 cm, 10 cm und 18.5 cm über dem Holzpressling dargestellt.

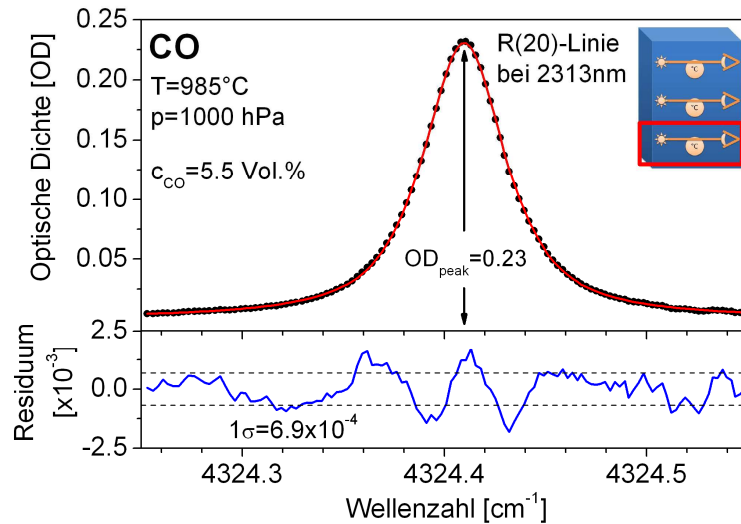


Abbildung 5.29: Einzelscan bei einer CO-Konzentration von 5.5 Vol.% gemessen am unteren Kanal (2 cm) während der Verbrennung des 4. Holzpresslings für eine Temperatur von 985°C und einem Druck von 1000 hPa im Scheitholzofen.

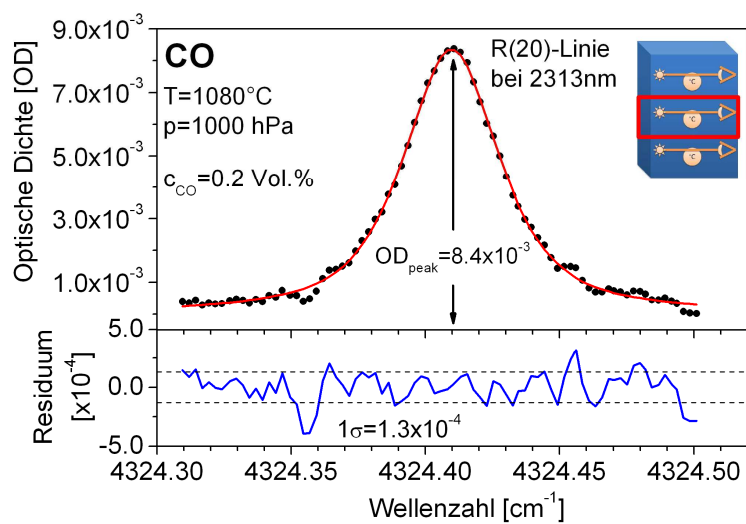


Abbildung 5.30: Einzelscan bei einer CO-Konzentration von 0.2 Vol.% gemessen am mittleren Kanal (10 cm) während der Verbrennung des 4. Holzpresslings für eine Temperatur von 1080°C und einem Druck von 1000 hPa im Scheitholzofen.

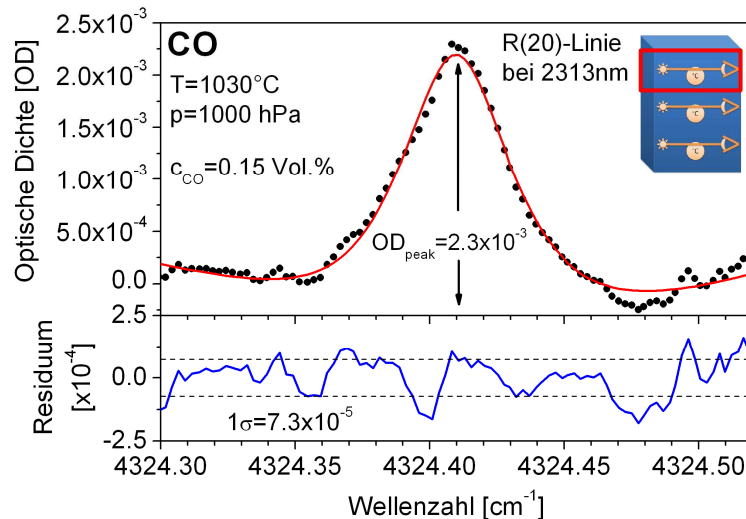


Abbildung 5.31: Einzelscan bei einer CO-Konzentration von 0.15 Vol.% gemessen am oberen Kanal (18.5 cm) während der Verbrennung des 4. Holzpresslings für eine Temperatur von 1030°C und einem Druck von 1000 hPa im Scheitholzofen.

Die Absorptionsprofile wurden mit einer Zeitauflösung von 1 Hz aufgenommen. Aus den gemessenen Daten und den angepassten Voigt-Profilen kann bei hohen Konzentrationen und einem gleitenden Mittel von 50 s ein Signal- Rausch-Verhältnis von 300 und damit eine Nachweisgrenze von 166 ppm erreicht werden (Abbildung 5.29). Bei niedrigen Konzentrationen sind sogar optische Auflösungen (1σ) bis zu $7.3 \cdot 10^{-5}$ und Nachweisgrenzen von 30 ppm möglich (Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31). Aus der maximalen Temperaturunsicherheit von 79 K folgt dabei eine maximale Konzentrationsunsicherheit von 85 ppm.

Die hier gezeigten, einzelnen Linienprofile bestätigen die Qualität der Messungen, welche sich in der hohen erreichbaren Auflösung niederschlägt. Diese Leistungsdaten des Spektrometers bezüglich der chemischen (ppm) bzw. optischen Auflösung (OD) sind über den gesamten Prozess beobachtbar und für alle anderen Scheite reproduzierbar.

In Abbildung 5.32 ist der komplette Konzentrationsdatensatz für alle 5 Scheite dargestellt. Wie zu erwarten, zeigen sich die größten CO Konzentrationen für den Messkanal 2 cm über dem Holzpressling, mit Volumenanteilen bis zu 6.8 Vol.%. In Abbildung 5.33 ist für eine bessere Darstellung der untere Kanal entfernt und zusätzliche Daten eines extraktiven Konzentrationsmessgerätes eingefügt. Der Ansaugstutzen für die Entnahme der Gasproben befand sich im Abgasstrom 50 cm nach dem Austritt aus dem Ofen. Zwischen den extraktiven Abgasmessungen und den in situ Konzentration von CO am oberen Zugang lässt sich eine sehr gute Korrelation erkennen. Der obere Lasermesspfad befindet sich kurz vor dem Austritt der Verbrennungsgase aus dem Brennraum. Die extraktive Sonde ermöglicht jedoch lediglich eine nicht unbedingt repräsentative Punktmessung. Außerdem sind bei einem Vergleich Diskrepanzen infolge von Transport- und Durchmischungseffekten oder aber auch eine Messgasmodifikation durch die Messgasaufbereitung (Abscheidung von Staub und Wasser) im extraktiven Gerät zu berücksichtigen. So ist der CO Volumenanteil der extraktiven Messung auf das getrocknete Abgas bezogen, die Lasermessung ist hingegen eine Feuchtgasmessung. Ein direkter Absolutvergleich beider Verfahren setzt die Kenntnis des H_2O Volumenanteilunterschiedes voraus, welche nicht gegeben war.

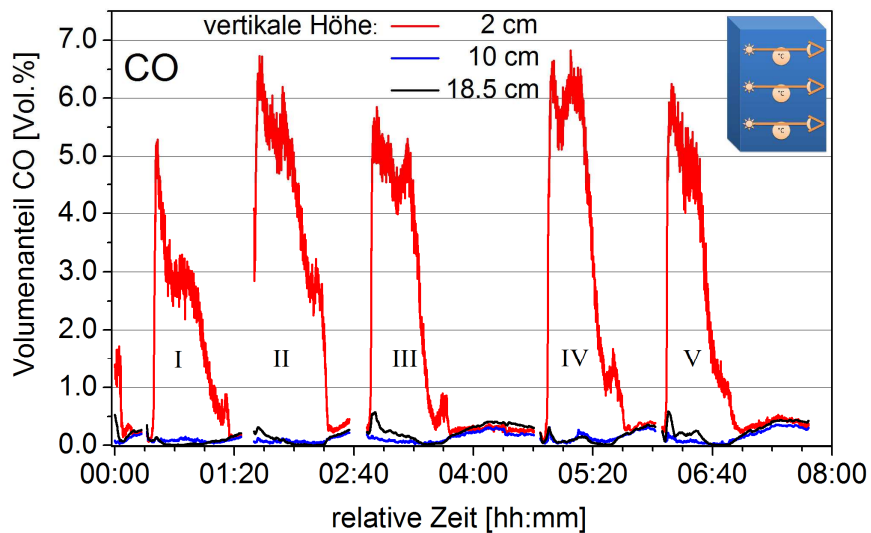


Abbildung 5.32: Simultane in situ CO Messung an drei verschiedenen vertikalen Positionen über den Holzpresslingen. Neben dem Anzündscheit wurden fünf vollständige Feuerungszyklen an jeweils drei Kanälen vermessen.

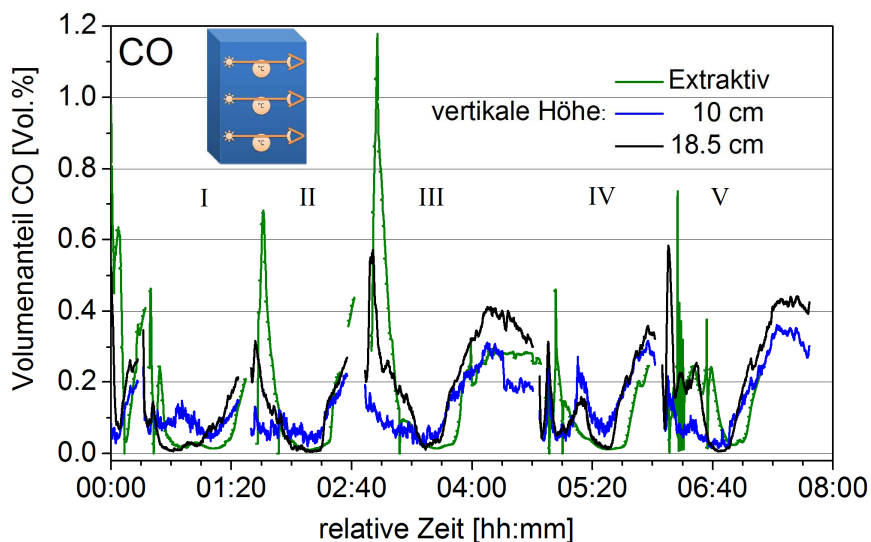


Abbildung 5.33: Vergrößerung der Konzentrationsdaten für die beiden oberen Messpositionen. Zusätzlich sind die Abgas-Messdaten des extraktiven Messsystems dargestellt.

Hinsichtlich der Empfindlichkeitsabschätzung ergibt sich entsprechend Abschnitt 5.2.4 bei einer Temperatur von 2000 K und bei einem Druck von 1000 hPa eine Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid von 320 ppm·m. Werden die in den Messungen erreichten optischen Auflösungen von mindestens $2 \cdot 10^{-4}$ angenommen, so ergibt sich eine Nachweisgrenze von 64 ppm·m.

Vergleich mit in situ Messdaten des FT-IR Spektrometers

Die Vorteile des Einsatzes des FT-IR Spektrometers für in situ Messungen liegt vor allem im erfassbaren, sehr breiten Spektralbereich. Die Anwendung des FT-IRS im Scheitholzofen wurde mit Hilfe der Faserkopplung durchgeführt. Um den Strahldurchmesser an den nutzbaren Fensterdurchmesser von ca. 12 mm anzupassen,

wurde das modulierte Licht aus der Faser über zwei 1 Zoll große Parabolspiegel auf einen Strahldurchmesser von 10 mm reduziert. Anschließend wurde das Licht durch den Scheitholzofen geleitet und mit einem weiteren Parabolspiegel auf einen externen InGaAs Detektor fokussiert. Somit konnte eine CO Konzentrationsbestimmung durch Verwendung der Absorptionslinien R(11) bis R(40) im 1. Oberton realisiert werden.

In diesem Wellenlängenbereich zeigen die CO Absorptionslinien eine gute Linienstärke, vor allem bei hohen Temperaturen, und eine minimale Querempfindlichkeit zu den anderen Verbrennungsgasen. Dies wurde anhand der ebenfalls in diesem Bereich liegenden CO R(20) Linie bereits ausführlich diskutiert und in den gezeigten in situ Lasermessungen nachgewiesen. Die Hauptschwierigkeit der Auswertung lag in der Korrektur der Transmissionsschwankungen. Aufgrund der stark fluktuierenden Hintergrundstrahlung des Ofens durch die Flammenbewegung musste zunächst das gemessene Interferogramm korrigiert werden. Trotz der Tatsache, dass die Störungen die eigentliche Information um ein Vielfaches (Faktor bis zu 1000) überstiegen, war eine effektive Korrektur möglich. In Abbildung 5.34 ist ein 2 cm über dem Holzschicht aufgenommenes, transmissionskorrigiertes und über 100 Sekunden gemitteltes Absorptionsprofil für die in situ CO Konzentrationsbestimmung während der Verbrennung eines Holzpresslings zu sehen. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und dem angepassten Spektrum mit einer optischen Auflösung von $2.4 \cdot 10^{-3}$ (1σ). Dies entspricht einem Signal-Rausch-Verhältnis von 117 und einer Nachweisgrenze von 1700 ppm (620 ppm·m) bei einer gemessenen CO Konzentration von 5.7 Vol. %.

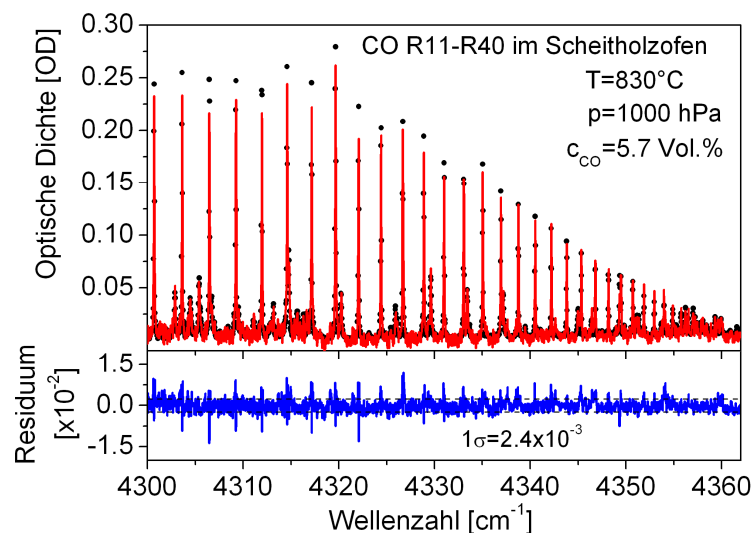


Abbildung 5.34: Mittels FT-IR Spektroskopie in einem Scheitholzofen bei 830°C gemessenes in situ Absorptionssignal und angepasstes Spektrum für die CO R(11) bis R(40) Absorptionslinien.

Um für den gemessenen Konzentrationsverlauf während der Verbrennung eines Holzschichtes einen Vergleich mit den TDLAS-Daten vornehmen zu können, wurden die jeweiligen sequentiell ermittelten Konzentrationsverläufe aller Holzpresslinge für beide Messmethoden zeitlich gemittelt. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Trotz der sequentiell und absolut gemessenen Konzentrationsverläufe lässt sich sowohl eine gute qualitative als auch quantitative Übereinstimmung feststellen.

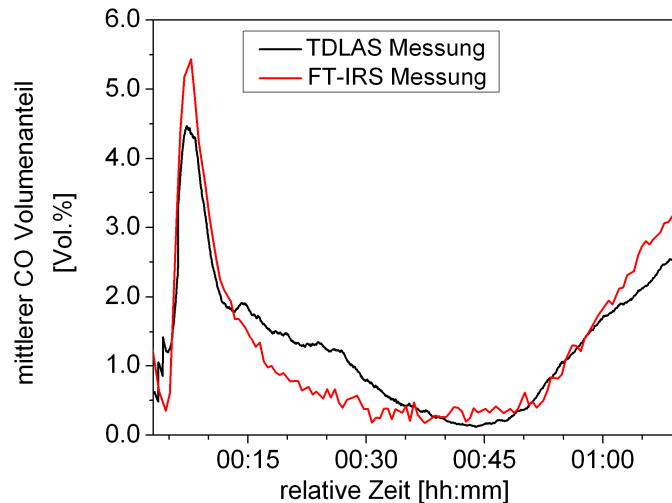


Abbildung 5.35: Vergleich der gemittelten absoluten CO Konzentrationsverläufe für die sequentielle Verbrennung eines Holzpresslings, ermittelt mit den Methoden der TDLAS und der FT-IR Spektroskopie.

Der jeweilige starke Anstieg der Konzentration zu Beginn ergibt sich aus den vorherrschenden, stark reduzierenden Bedingungen beim Zünden und Anbrennen des Holzscheits. Sobald der Holzscheid komplett brennt, sinkt die CO Konzentration stark ab. In der Abbrand- und Glutphase des Holzscheites steigt die Konzentration dann wieder deutlich an. Auch hier zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden, wie bereits in Abschnitt 4.1.4, die hohe Qualität der jeweiligen Mess- und Auswerteverfahren.

5.3.5 In situ CO₂ Konzentrationsbestimmung

Die Bestimmung des CO₂ Volumenanteils in Kleinf Feuerungsanlagen ist ebenfalls ein wichtiger Indikator für die Effizienz des Verbrennungsprozesses. Jedoch ist eine genaue Konzentrationsbestimmung auch hier von Vorteil, um Korrelationen zwischen den einzelnen Verbrennungsprodukten erkennen zu können. Weiterhin trägt CO₂ mit einem der größten Beiträge zum Treibhauseffekt bei. Die Ermittlung der CO₂ Konzentration wurde mit dem in Abschnitt 3.1.4 selektierten DFB-Diodenlaser bei 2004 nm durch Vermessung des Profils der R39e Absorptionslinie durchgeführt. Für die Detektion des Laserlichts kam der bereits für die CO Messungen benutzte Detektor (InGaAs, $\lambda_{\text{peak}} = 2.3 \mu\text{m}$, Durchmesser 1 mm) zum Einsatz. Um einen sinnvollen Vergleich mit dem extraktiven Messgerät zu ermöglichen, wurde die CO₂ Konzentration nur für die oberste Messposition 18.5 cm oberhalb des Holzpresslings bestimmt.

Abbildung 5.36 zeigt das gemessene und mittels Voigt-Modellfunktion angepasste Linienprofil während der Verbrennung eines Holzpresslings. Um die Interferenz mit den benachbarten Absorptionslinien zu berücksichtigen, wurden diese ebenfalls in die Anpassung miteinbezogen.

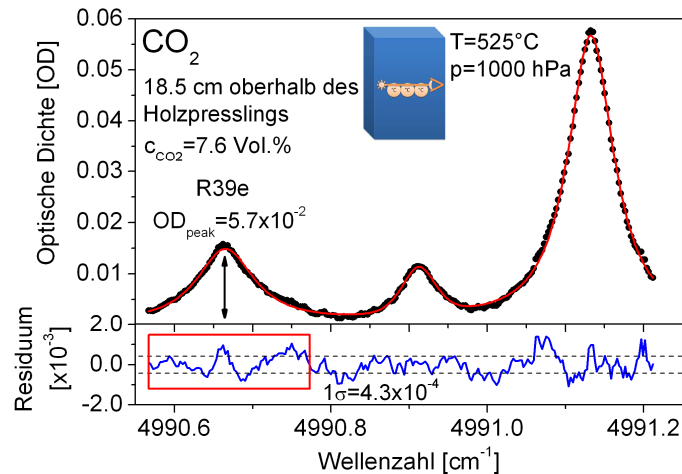


Abbildung 5.36: Gemessenes und gefittetes Linienprofil der CO_2 R39e Absorptionslinie im Scheitholzofen bei einer Gastemperatur von 525°C .

Durch dieses Vorgehen konnte bei einer 25-fachen Mittelung und einer Zeitauflösung von 1 s eine lokale optische Auflösung (1σ) von $4.3 \cdot 10^{-4}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 135 erreicht werden. Damit ergibt sich die CO_2 Nachweisgrenze zu 560 ppm ($200 \text{ ppm} \cdot \text{m}$). Die maximale Konzentrationsunsicherheit, basierend auf einer maximalen Unsicherheit der Temperatur von 79 K, beträgt 360 ppm, obwohl die die Linienstärke in diesem Bereich nur eine relative Temperaturabhängigkeit von $6 \cdot 10^{-4} \text{ \%}/\text{K}$ aufweist (siehe Abbildung 5.38). Dies erklärt sich aber durch die zu diesem Zeitpunkt sehr hohe absolute Konzentration von 7.6 Vol.%. In Abbildung 5.37 ist der zeitliche Verlauf für die CO_2 Konzentration für die Position 18.5 cm über dem Holzpressling aufgetragen.

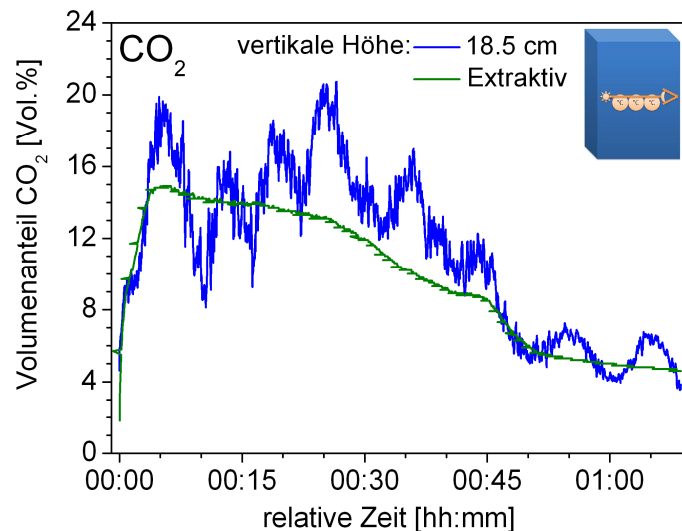


Abbildung 5.37: Zeitverlauf der gemessenen CO_2 Konzentration während der Verbrennung eines Holzpresslings für die vertikale Position 18.5 cm oberhalb des Holzpresslings.

Weiterhin ist der extraktiv gemessene Konzentrationsverlauf mit angegeben. Der Vergleich ergibt in diesem Fall eine gute Übereinstimmung des qualitativen Verlaufs der Konzentration. Diese steigt zu Beginn der Verbrennung stark an und sinkt mit Beginn der Glutphase nach 40 Minuten wieder ab. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass das extraktive Messgerät nicht in der Lage ist, den Konzentrationsschwankungen

im Zeitraum der größten Flammenbildung ($t=5-40$ min) zu folgen. Auch dies liegt in der bereits erwähnten Problematik der extraktiven Prozessgasmessung begründet.

Die Empfindlichkeitsabschätzung für höhere Prozesstemperaturen anhand der temperaturabhängigen Linienstärke ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Für eine Temperatur von 2000 K und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann eine Nachweisgrenze von 0.04 Vol.% erreicht werden. Für die im Ofen nachgewiesene optische Auflösung von $4.3 \cdot 10^{-4}$ ist ein Wert von 1900 ppm möglich. Hinsichtlich der Hochdruckerweiterung der CO_2 Messung lässt sich feststellen, dass eine Messung im Bereich der R39e Absorptionslinie aufgrund der Vielzahl von spektral dicht benachbarten Absorptionslinien nur schwierig durchführbar wäre. Hierfür müsste eine neue, für Hochdruckmessungen optimierte Linie selektiert und ein weit abstimmbarer Diodenlaser beschafft werden.

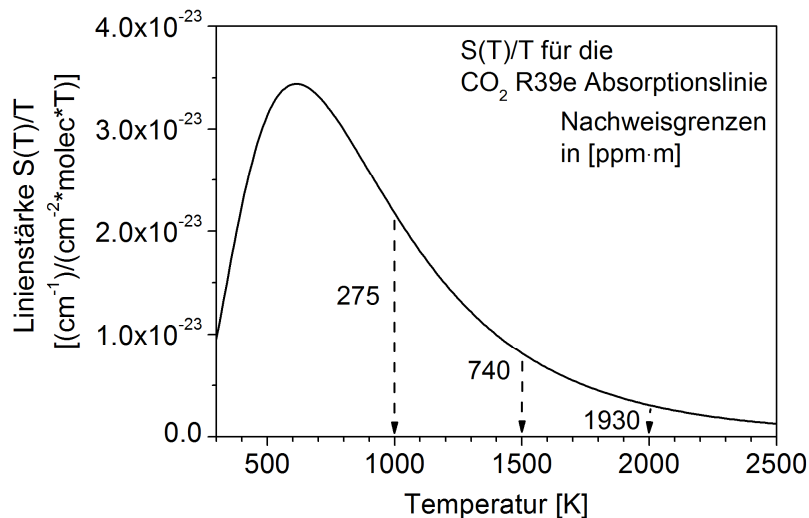


Abbildung 5.38: Temperaturabhängige Linienstärke der CO_2 R39e Absorptionslinie. Aus den gemessenen Konzentrationen und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann auf die temperaturabhängige Spektrometersensitivität (normalisiert auf 1 m) bei sehr hohen Prozesstemperaturen geschlossen werden.

5.3.6 In situ CH_4 Konzentrationsbestimmung

Methangas trägt 21mal stärker zur Erderwärmung bei als die gleiche Menge Kohlendioxid [158]. Unter Berücksichtigung der gegenwärtigen Konzentrationen in der Atmosphäre ist es damit nach H_2O , CO_2 und Ozon das viertstärkste Treibhausgas [159]. Zudem ist Methan eines der entscheidenden Quellgase für die Entstehung der HO_x Spurenstofffamilie in der Stratosphäre, die für den katalytischen Abbau der Ozonschicht mit verantwortlich gemacht werden. Daher ist der in situ Nachweis von Methan ein wichtiges Thema, sowohl in Kleinf Feuerungsanlagen als auch in großtechnischen Verbrennungsprozessen.

Die Detektion der CH_4 Konzentration im Scheitholzofen erfolgte ausschließlich am unteren Kanal 2 cm über den Holzpresslingen, da hier aufgrund der reduzierenden Bedingungen die maximalen Volumenanteile zu erwarten sind. Das Lichtsignal des in Abschnitt 3.1.4 ausgewählten, fasergekoppelten DFB-Diodenlaser bei 1654 nm wurde mit einem speziellen Faserkollimator (Schäfter und Kirchhoff) durch den Scheitholzofen geleitet. Die Erfassung erfolgte mittels des Detektors, der schon für die HCl Messungen zum Einsatz kam.

In Abbildung 5.39 ist das gemessene und mit dem Voigt-Modell angepasste Absorptionsprofil des Linientripels im R3-Zweig zu sehen. Da eine Unterscheidung der Einzellinien des Tripels nicht möglich ist, wird die Linienfläche für alle drei Linien gleichzeitig bestimmt. Dadurch ist ebenfalls eine genaue Konzentrationsbestimmung möglich.

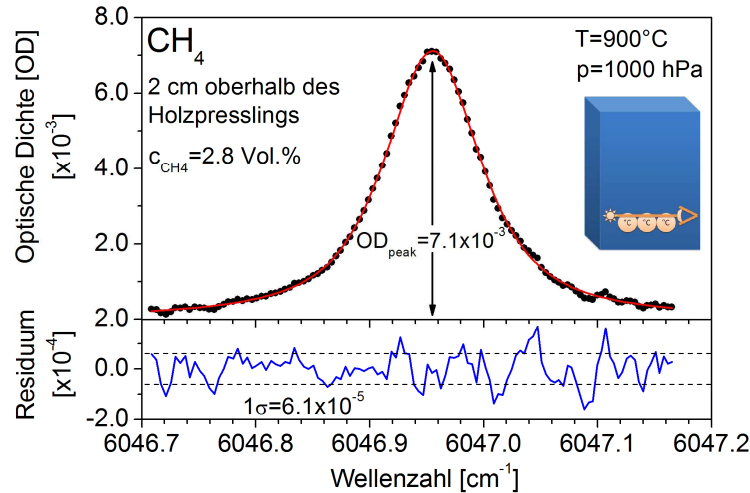


Abbildung 5.39: Gemessenes und gefittetes Profil des CH_4 Linientripels bei 6046.9 cm^{-1} im Scheitholzofen bei einer Gastemperatur von 900°C .

Die Absorptionsprofile wurden zusätzlich zur 1 Hz Datenerfassung nachträglich gleitend 50-fach gemittelt. Hiermit ist eine optische Auflösung (1σ) von $6.1 \cdot 10^{-5}$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 120 realisierbar. Dies ermöglicht eine Nachweisgrenze von 230 ppm (80 ppm·m). Insbesondere für Methan zeigt sich (z.B. im Vergleich zu CO) eine starke Temperaturabhängigkeit der Linienstärke (Abbildung 5.41). Dies führt bei hohen Temperaturen trotz hoher Konzentrationen zu vergleichsweise schwachen Absorptionssignalen. Mittels fortgeschrittener Korrekturalgorithmen konnte ein hieraus folgender Einbruch in der Signalqualität aber weitestgehend vermieden werden. Die maximale Temperaturunsicherheit von 79 K führt daher auch zu einer maximalen Konzentrationsunsicherheit von 0.07 Vol.%, da die Abhängigkeit der Linienstärke im Temperaturbereich von $1200 \pm 100 \text{ K}$ zu einer Linienstärkenänderung von 0.3 %/K führt. An dieser Stelle sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass dies die maximal mögliche Abweichung darstellt, die für den Großteil der Messpunkte der Konzentrations-Zeitverläufe, aufgrund weitestgehender Temperaturhomogenität durch gleichmäßigen Abbrand des Holzpresslings, sehr viel geringer ist.

Abbildung 5.40 zeigt den gemessenen Konzentrations-Zeitverlauf für die Verbrennung von zwei Holzpresslingen am unteren Kanal 2 cm oberhalb der Holzpresslinge.

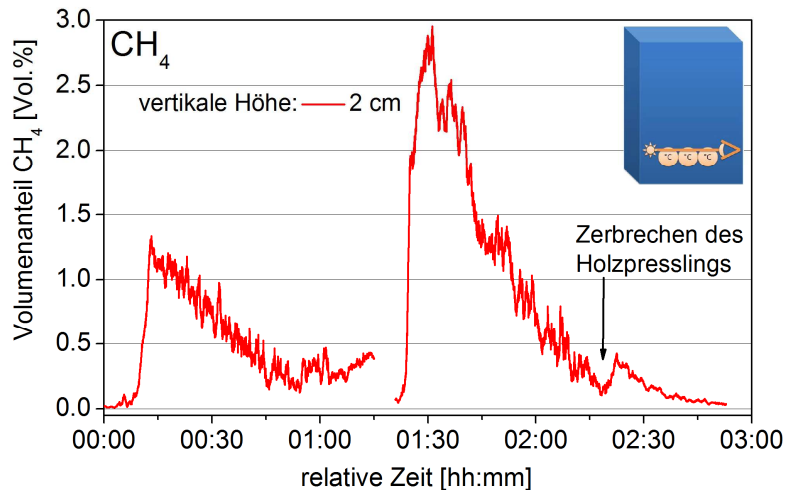


Abbildung 5.40: Darstellung der CH_4 -Konzentrationsprofile. Es wurden zwei vollständige Feuerungszyklen am unteren Kanal 2 cm oberhalb der Holzpresslinge vermessen.

Es zeigt sich für beide Holzpresslinge ein qualitativ gleicher Verlauf. Mit dem Beginn des Abbrandes steigt die CH_4 Konzentration stark an. Durch die Umwandlung zu Holzkohle und dem damit einhergehenden Kohlenstoffverbrauch sinkt der Wert im Laufe der Verbrennung ab. Die maximale CH_4 Konzentration ist bei der Verbrennung des zweiten Holzpresslings jedoch mehr als zwei Mal so hoch wie für den ersten Holzpressling. Dies liegt zum einen daran, dass der Ofen erst kurz vor Einbringung des ersten „Messholzpresslings“ in Betrieb genommen wurde. Damit liegen die erreichten Temperaturen für den zweiten Holzpressling deutlich über denen der Verbrennung des ersten Holzpresslings. Weiterhin gibt es eine natürliche Schwankung des Kohlenstoffgehaltes für verschiedene Holzpresslinge, die ebenfalls zu den gemessenen Konzentrationsunterschieden beiträgt. Der erneute, kurze Anstieg der Konzentration bei $t=2\text{ h }18\text{ min}$ während der Verbrennung des zweiten Holzpresslings kann durch das mittige Auseinanderbrechen des Holzpresslings zu diesem Zeitpunkt erklärt werden. Dadurch kam es kurzzeitig zu einer erneuten lokalen Flammenbildung, was in einer Erhöhung der CH_4 Konzentration resultierte.

Eines der Probleme des CH_4 Nachweises ist die starke Temperaturabhängigkeit der Linienstärke, so dass im konkreten Fall für steigende Temperaturen in technischen Verbrennungsprozessen mit einem signifikanten Empfindlichkeitsrückgang gerechnet werden muss. Für eine genaue Betrachtung der zu erwartenden Nachweisgrenzen ist in Abbildung 5.41 die temperaturabhängige Linienstärke für den verwendeten CH_4 Übergang dargestellt.

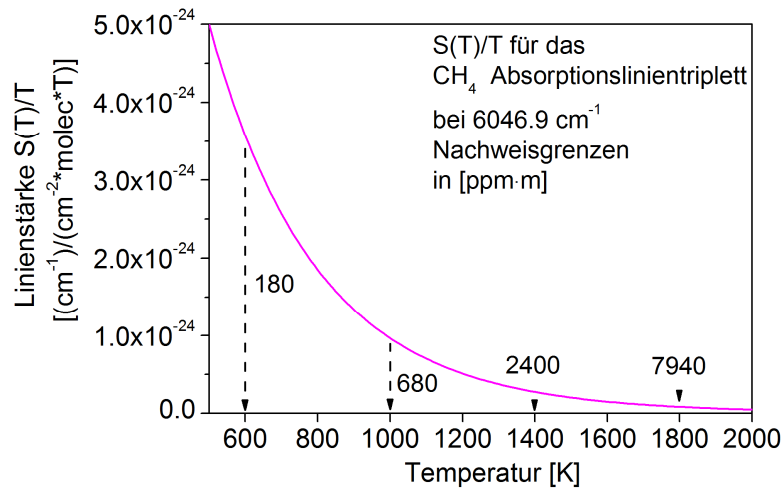


Abbildung 5.41: Temperaturabhängige Linienstärke des verwendeten CH₄ Überganges. Aus den gemessenen Konzentrationen und einer angenommenen optischen Auflösung von 10^{-3} kann auf die temperaturabhängige Spektrometersensitivität (normalisiert auf 1 m) bei sehr hohen Prozesstemperaturen geschlossen werden.

Für eine angenommene optische Auflösung von 10^{-3} kann bei einer Temperatur von 1800 K eine Nachweisgrenze von 0.8 Vol.% erreicht werden. Ist es möglich, in dem zu untersuchenden Prozess eine optische Auflösung von $6.1 \cdot 10^{-5}$ zu erreichen, wie sie im Scheitholzofen nachgewiesen werden konnte, würde dies in einer Nachweisgrenze von 0.05 Vol.% resultieren. Für den Fall einer Messung in einem druckgeladenen Prozess ist eine Absolutbestimmung mit einem weit abstimmbaren Diodenlaser am gleichen Übergang möglich.

5.3.7 Übersicht der Ergebnisse

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der im Biomasseofen bestimmten Gaskonzentrationen für die optische Auflösung, das Signal-Rausch-Verhältnis und die Nachweisgrenzen gezeigt. Auch in diesem Fall betrug die Zeitauflösung stets 1 s.

Molekül (λ_{Laser})	Opt. Auflösung (1σ)	S/N	Nachweisgrenze
HCl (1742 nm)	$1.9 \cdot 10^{-4}$	25	25 ppm (9 ppm·m)
CO (2313 nm)	$7.3 \cdot 10^{-5}$	300	30 ppm (11 ppm·m)
H ₂ O (1740 nm)	$1.3 \cdot 10^{-4}$	190	247 ppm (90 ppm·m)
CH ₄ (1653 nm)	$6.1 \cdot 10^{-5}$	120	230 ppm (80 ppm·m)
CO ₂ (2002 nm)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	135	560 ppm (200 ppm·m)

Tabelle 5.2: Übersicht der Ergebnisse für die optische Auflösung, das Signal-Rausch-Verhältnis und die Nachweisgrenzen für alle im Scheitholzofen probennahmefrei bestimmten Gasspezies.

5.4 Fazit der in situ Messungen und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der erfolgreiche Einsatz der entwickelten Laserspektrometer zur direkten und absoluten Konzentrationsbestimmung in Biomassevergasungs- und -verbrennungsprozessen beschrieben.

Die in jedem Abschnitt für alle untersuchten Spezies durchgeführte Extrapolation der zu erwartenden Nachweisgrenzen in Hochtemperaturprozessen zeigt, dass ein Einsatz der Laserspektrometer in technischen Industrieprozessen mit Temperaturen von 2000 K oder sogar darüber möglich ist. Auch für eine konservative Annahme der erreichbaren optischen Auflösung von 10^{-3} sind sehr gute Nachweisgrenzen realisierbar. Dies prädestiniert die gezeigten Spektrometer, auch aufgrund der hohen Zeitauflösung von 1 s und der sehr großen, erfassbaren Dynamikbereiche (1:100000), für eine dauerhafte Einbindung in die Prozesskontrolle und -regelung.

Die Kombination der durchgeführten Messungen an Hochdruckzellen in Kapitel 4, einem atmosphärischen Vergaser und in einer Biomasseverbrennung zeigt außerdem die weitreichenden Einsatzmöglichkeiten und guten Aussichten für einen Einsatz auch in technischen Hochdruckprozessen. Daher ist die zukünftige Anwendung der Spektrometer am technischen Hochdruck-Flugstromvergaser des KIT bei Druckwerten bis zu 8 MPa geplant. Eine sensitive Konzentrationsbestimmung in einem druckgeladenen Hochtemperatur-Vergasungsprozess setzt dabei einen weit abstimmbaren Diodenlaser voraus, um auch druckverbreiterte Absorptionslinien erfassen zu können. Obwohl DFB-Diodenlaser bereits für Messungen in Hochdruckprozessen eingesetzt werden konnten, ist es mit ihnen nicht mehr möglich, komplette Absorptionslinien zu erfassen. Dies erfordert daher einen erhöhten Auswerteaufwand oder die Anwendung einer anderen direkten Absorptionstechnik wie z.B. die Methode der Wellenlängen-Modulations-Spektroskopie [98,160]. Der Nachteil dieser Methode ist der Verlust der selbstkalibrierenden Messung, so dass eine zusätzliche Kalibration notwendig wird.

Vielversprechender ist der Einsatz der VCSEL-basierten Spektrometer. In Abschnitt 4.1.4 wurde bereits die Anwendung des HCl Spektrometers für die Bestimmung der Hochdruckfremdverbreiterung von HCl mit He, N₂ und O₂ bei Drücken bis zu 1 MPa demonstriert. Mit steigenden Prozesstemperaturen sinkt die Linienbreite für konstanten Druck ($\sim (1/T)^s$ mit $s=0.5$ im Rahmen der kinetischen Gastheorie). Daher entspricht die gemessene Linienbreite bei einem Druck von 1 MPa und einer Temperatur von 293 K bei einer Temperatur von 1800 K einem Druck von 2.5 MPa.

Abbildung 5.42 zeigt ein simuliertes Spektrum für dieselbe Gaszusammensetzung im Flugstromveraser REGA wie Abbildung 3.2 in Abschnitt 3.1.1. In diesem Fall beträgt die Temperatur 1800 K bei einem Druck von 2.5 MPa.

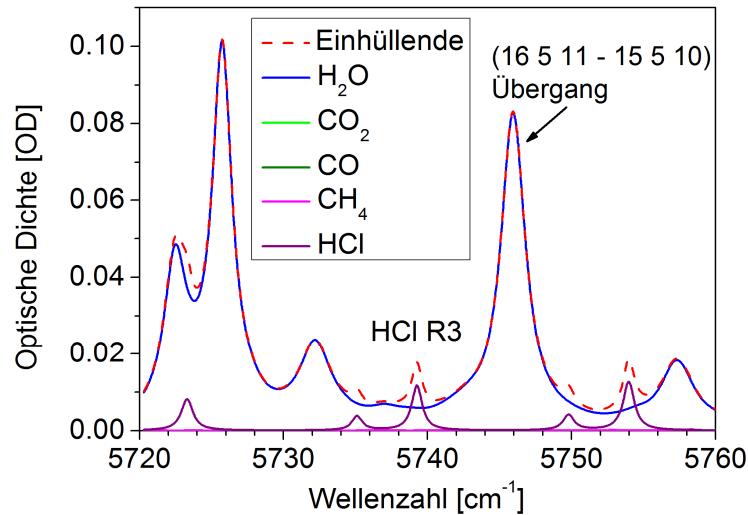


Abbildung 5.42: Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1800 K, p=2.5 MPa, und L=0.28 m, berechnet mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen. Sowohl die spektrale Einhüllende (rot gestrichelt) als auch die HCl (violett) und die H₂O Absorption (blau) sind gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die H³⁵Cl R(3) Absorptionslinie für hohe Drücke durch spektrale Interferenzen mit benachbarten H₂O Linien teilweise überdeckt ist. Sie ist aber trotzdem noch gut vom Hintergrund separierbar und kann somit weiterhin vom 1.74 μm VCSEL erfasst werden. Aufgrund der hohen Linienbreiten ist es notwendig, einen Multiliniensfit zu verwenden, um den spektralen Überlapp der benachbarten HCl und H₂O Linien korrekt zu berücksichtigen. Die Abstimmtiefe des VCSEL von 10 cm^{-1} erlaubt dabei die Erfassung der direkt benachbarten Linien. Dies hat den Vorteil, dass sie direkt in die Linienanpassung eingeschlossen werden können.

Da das gezeigte H₂O Spektrometer ebenfalls auf dem 1.74 μm VCSEL basiert, ist auch in diesem Fall eine Anwendung in einem druckgeladenen Prozess möglich. Dies ist ebenfalls bereits in Abbildung 5.42 sichtbar. Das simulierte Absorptionsspektrum zeigt den H₂O (16 5 11 - 15 5 10) Übergang bei einer Temperatur von 1800 K und einem Druck von 2.5 MPa. Die Absorptionslinie ist sehr stark verbreitert, kann aber mit dem über 10 cm^{-1} abstimmbaren VCSEL noch erfasst werden. In diesem Falle würde sich jedoch der Einsatz eines zweiten Lasers für die Bestimmung benachbarter Absorptionslinien als vorteilhaft erweisen, da die sehr breite H₂O Absorptionslinie bereits fast den gesamten Abstimbereich überdeckt.

Zuletzt ist auch der Einsatz des in Abschnitt 3.1.3 selektierten und in Abschnitt 4.2 bereits für die Bestimmung von CO Hochdruckspektralparametern angewendeten 2365 nm VCSEL in einem Hochdruckprozess möglich. In Abbildung 3.8 wurde in einer Simulation bereits dessen prinzipielle Eignung für die in situ Detektion von CO festgestellt. Abbildung 5.43 zeigt nochmals dieselbe Simulation bei einer Temperatur von 1800 K und einem Druck von 2.5 MPa.

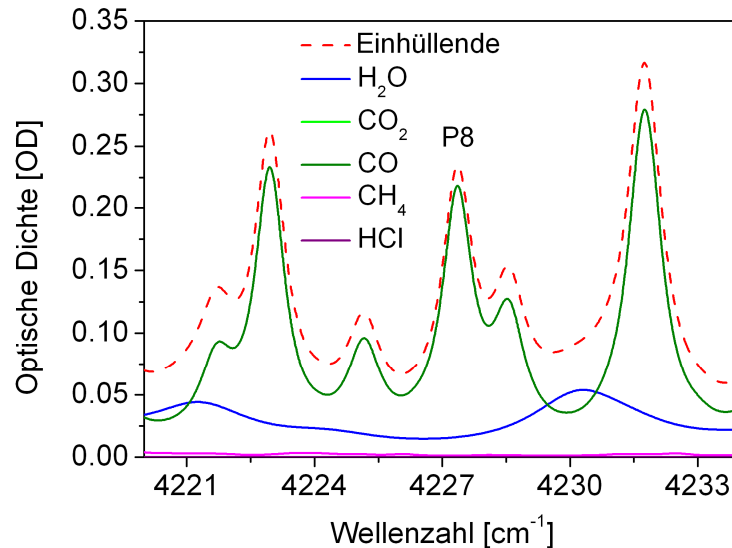


Abbildung 5.43: Absorptionsspektrum für 0.2% HCl, 25% H₂O, 20% CO₂, 15% CO und 1% CH₄ bei T=1800 K, p=2.5 MPa, und L=0.28 m, berechnet mit HITRAN08 Daten und Voigt Linienformen.

Die aufgrund des hohen Drucks zu erwartende Linienbreite ist vergleichbar mit der in Abbildung 4.21 bestimmten Linienbreite für CO mit H₂ bei 295 K und 1 MPa. Weiterhin ist eine deutliche Überlappung mit den benachbarten CO Linien erkennbar. Trotzdem ist die CO P(8) Absorptionslinie noch ausreichend für eine Flächenbestimmung separiert. Für die Auswertung ist es notwendig, die benachbarten CO Linien sowie die zum Gesamtspektrum (Einhüllende in Abbildung 5.43) beitragenden Wasserlinien zu berücksichtigen. Durch die große Abstimmtiefe des 2365 nm VCSEL von 10 cm⁻¹ können die direkt benachbarten Linien hierfür miterfasst werden.

Schließlich befindet sich die in situ Feuchtebestimmung in Erdgas bereits in Arbeit. Der Wasseranteil in Erdgas hat aufgrund der Korrosionsproblematik eine hohe Bedeutung in Bezug auf die Transportsicherheit des Erdgases in Pipelines. Zudem ist ein niedriger Wassergehalt Voraussetzung für die Nutzung des Erdgases als Treibstoff in Erdgas-angetriebenen Autos. Da der Transport von Erdgas bei sehr hohem Druck (4 MPa und höher) erfolgt, muss ein hochdrucktaugliches Messsystem verwendet werden. Die besondere Schwierigkeit für die Laserspektroskopie liegt hierbei in der extrem hohen Methankonzentration (90 – 99.99 Vol.%) im Vergleich zu der zu erwartenden Wasserkonzentration (10 – 1000 ppm). Da sich die Methan- und Wasserabsorptionsbanden im NIR-Bereich größtenteils überlagern, ist eine sehr genaue Selektion einer interferenzfreien Wasserlinie unabdingbar. Aber auch dies ist durchaus möglich, wie in Kapitel 3 für die Selektion der in dieser Arbeit verwendeten Absorptionslinien bereits gezeigt werden konnte.

6 Zusammenfassung

Bei vielen Biomassevergasungs- und -verbrennungsprozessen, sowohl in Privathaushalten als auch in der Industrie, ist die Detektion der entstehenden, gasförmigen Produkte eine zentrale Aufgabe für die Emissionsüberwachung und Prozesskontrolle. Mit zu den wichtigsten Spezies zählen dabei die Hauptprodukte dieser Prozesse wie Wasserdampf (H_2O), Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH_4). Hierbei stellen die Konzentrationen von H_2O und CO_2 entscheidende Parameter für die Effizienz des jeweiligen Prozesses dar. Weiterhin gehören CO_2 und CH_4 zu den stärksten Treibhausgasen und müssen folglich durch eine geeignete Prozessüberwachung und -regelung minimiert werden. Selbiges gilt im Falle der Biomasseverbrennung für die Entstehung von CO als toxisches und umweltschädliches Gas. Jedoch ist für die Biomasseversorgung eine hohe CO -Ausbeute im Produktgas erforderlich, da CO ein Ausgangsmaterial für die Herstellung von synthetischem Kraftstoff darstellt. Gerade bei der Verwendung von Biomasse als Grundstoff für eine Vergasung oder Verbrennung kommt es außerdem zur Bildung signifikanter Mengen gasförmiger HCl . HCl spielt dabei besonders in großtechnischen, industriellen Anlagen eine wesentliche Rolle, da es zu beträchtlichen Korrosionsschäden mit erheblichem Kostenaufwand führen kann.

Daher besteht ein großer Bedarf nach Analyseverfahren für Vergasungs- und Verbrennungsprozesse, um die Bildung der gasförmigen Produkte zu quantifizieren und nach Möglichkeit die Prozessbedingungen derart zu steuern, dass ein optimaler Betriebszustand erreicht wird. Bisher kamen hierfür meist Verfahren zum Einsatz, bei denen die Konzentrationsbestimmung außerhalb des Brennraumes im Abgasstrom oder in einer extraktiven Zelle erfolgte. Aufgrund der Veränderung der physikalisch-chemischen Rahmenbedingungen der zu analysierenden Gase erlauben derartige Methoden nur eingeschränkt präzise Aussagen über die genauen Verhältnisse in den Prozessen.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung von auf Diodenlasern basierenden Absorptionsspektrometern zur probennahmefreien und selbstkalibrierenden Absolutbestimmung von Chlorwasserstoff (HCl), Wasserdampf (H_2O), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) in Biomasse-basierten Vergasungs- und Verbrennungsprozessen. Eine wesentliche Aufgabe dabei war, durch die direkte in situ Bestimmung die physikalisch-chemischen Rahmenbedingungen der Prozesse nicht zu verändern und eine präzisere Ermittlung der Konzentrationswerte als extraktive Verfahren zu gewährleisten.

Für die Entwicklung der Spektrometer wurden zunächst passende Absorptionslinien auf Basis der in einem Vergasungs- und Verbrennungsprozess zu erwartenden Rahmenbedingungen selektiert und geeignete Diodenlaser ausgewählt. Mittels geeigneter Komponenten zur Kollimation und Detektion des Laserlichts wurde anschließend für jede Spezies ein Spektrometer aufgebaut und eine genaue Charakterisierung der optischen und elektronischen Eigenschaften durchgeführt. Dieser Vorgang stellte die Basis für die selbstkalibrierenden Absolutmessungen dar. Für die HCl Bestimmung wurde die H^{35}Cl ($2 \leftarrow 0$) R(3) Absorptionslinie bei 1742 nm als optimaler Übergang ermittelt und ein neuartiger, weit abstimmbarer 1.74 μm VCSEL beschafft. Für H_2O wurde erstmals der ($16\ 5\ 11 - 15\ 5\ 10$) Übergang bei 1740 nm ebenfalls in Verbindung mit dem 1.74 μm VCSEL genutzt. Im Falle von CO kam für die in situ Messungen ein DFB-Diodenlaser bei 2313 nm zur Vermessung der R(20) Absorptionslinie im 1. Oberton zum Einsatz. Zur Bestimmung spektraler Daten des CO Moleküls wurde die CO P(8) Linie zum ersten Mal anhand eines VCSEL bei 2365 μm verwendet. Für die absolute Konzentrationsbestimmung von CO_2 und CH_4 wurden bereits vorhandene DFB-Diodenlaser bei 2004 nm und 1653 nm genutzt.

Ein weiteres, hervorzuhebendes Ziel der vorliegenden Arbeit war eine genaue Charakterisierung der selektierten Absorptionslinien und die Ermittlung spektraler Hochdruckdaten, durch deren Kenntnis eine genauere Konzentrationsbestimmung ermöglicht wird. Dieses Ziel wurde durch die Bestimmung der Linienstärke und der Selbstverbreiterung für die HCl und die CO P(8) Absorptionslinie in einem Druckbereich bis 1000 hPa sowie durch die hochaufgelöste, experimentelle Bestimmung der Fremdverbreiterungskoeffizienten mit verschiedenen Fremdgasen bis zu einem Druck von 1 MPa erreicht. Für die HCl Linie ergab sich die Linienstärke zu $12.53 (11) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})$ mit einer relativen Unsicherheit von 0.9%. Dies bestätigte die große Diskrepanz von 8% zum Wert der HITRAN08 Liniendatenbank im Vergleich zum in der Literatur angegebenen Wert. Gleichzeitig konnte dessen relative Unsicherheit aber um das 3-fache verbessert werden [113] [57]. Der Selbstverbreiterungskoeffizient wurde zu $0.21787 (61) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ermittelt. Hierbei wurde ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur eine deutliche Abweichung von fast 10% zu dem in HITRAN08 hinterlegten Wert festgestellt. Auch hier konnte die Genauigkeit gegenüber dem Literaturwert um das 3-fache verbessert werden. Die Bestimmung der Fremdverbreiterungskoeffizienten wurde zum ersten Mal bei Druckwerten bis zu 1 MPa für N₂, He und O₂ als Stoßpartner durchgeführt. Aufgrund der hervorragenden Linearität der Messwerte ergaben sich sehr niedrige Unsicherheiten von maximal 0.15% für die erzielten Resultate. Somit konnten bis zu 40mal höhere Genauigkeiten als für die Literaturwerte nachgewiesen werden.

Vergleichbar gute Ergebnisse wurden für die Linienstärke, die Selbstverbreiterung und die Fremdverbreiterungen der CO P(8) Absorptionslinie erzielt. Das für diese Messungen verwendete 2.3 µm VCSEL-Spektrometer erlaubte eine genaue Bestimmung der Linienstärke sowie der Selbstverbreiterung. Die Werte von $2.763 (20) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{Moleküle cm}^{-2})$ und $\gamma_{\text{CO}}^0 = 0.06785 (8) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ waren dabei mit relativen Unsicherheiten von nur 0.7% und 0.1% belastet. Sie zeigten im Rahmen der Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung mit den Werten in der HITRAN08 Liniendatenbank. Aber auch in diesem Fall konnte die Genauigkeit bis um das 50-fache verbessert werden. Für die Hochdruckmessungen der Fremdverbreiterungskoeffizienten mit H₂ (1 MPa), CO₂ (0.45 MPa), O₂ (0.35 MPa) und N₂ (0.65 MPa) betrug die maximale relative Unsicherheit 0.1%. Der Vergleich mit den Literaturwerten fiel stark unterschiedlich aus, da diese oft mit anderen Messmethoden bestimmt oder berechnet wurden. In allen Fällen konnte die Genauigkeit der Werte jedoch verbessert werden.

Mit den vorgestellten Spektrometern wurde schließlich eine genaue in situ Bestimmung aller für eine Vergasung und Verbrennung wichtigen Gasspezies in Biomasse-basierten Prozessen durchgeführt. Dabei handelte es sich zum einen um den ersten laserbasierten Nachweis von HCl, H₂O und CO im Flugstromvergaser REGA am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und zum anderen um den Nachweis von HCl, H₂O, CO, CO₂ und CH₄ in einer Biomasseverbrennung.

Hierbei wurde zunächst ein erheblicher ingenieurstechnischer Aufwand erbracht und geeignete optische Zugänge für die absorptionsspektroskopische Gasanalyse im Flugstromvergaser und in der Biomasseverbrennung entwickelt. Weiterhin wurde die Absorptionsstrecken genau hinsichtlich der Notwendigkeit zur Spülung sowie der Transmissionseigenschaften untersucht. Trotz sehr starker Transmissionsstörungen sowohl in der Flugstromvergasung als auch in der Biomasseverbrennung, ist der verwendete Auswertalgorithmus in der Lage diese Schwierigkeiten komplett zu kompensieren. Dies kommt auch in den sehr guten Ergebnissen zur Geltung. So konnte mit dem VCSEL basierten Spektrometer die erste selbstkalibrierende in situ HCl Konzentrationsbestimmung in einer Vergasungsanlage demonstriert werden. Hierbei wurde für eine Zeitauflösung von nur einer Sekunde eine optische Auflösung von $2.3 \cdot 10^{-4} (1\sigma)$ und ein Signal-Rausch-Verhältnis von 40 erreicht. Dies entspricht einer Nachweisgrenze von 13 ppm·m. Weiterhin wurden Messungen für CO und H₂O durchgeführt. Dabei konnten bei einer optischen Auflösung von $3.5 \cdot 10^{-5} (1\sigma)$ Signal-

Rausch-Verhältnisse von 5000 mit Nachweisgrenzen bis zu 4 ppm·m (CO) gemessen werden.

Mit den laserbasierten Spektrometern wurden darüber hinaus in einem Scheitholzofen während der Verbrennung mehrerer Holzpresslinge orts aufgelöste Konzentrationsverläufe in verschiedenen vertikalen Höhen im Brennraum für alle vergasungs- und verbrennungsrelevanten Spezies (HCl, CO, H₂O, CH₄ und CO₂) aufgenommen. Bei einer Zeitauflösung von einer Sekunde wurden dabei optische Auflösungen bis zu $1.3 \cdot 10^{-4}$ (HCl) und ein Signal-Rausch-Verhältnis bis zu 1500 (CO) erreicht. Dadurch waren Nachweisgrenzen bis zu 9 ppm·m möglich (HCl). Auch der qualitative sowie quantitative Vergleich mit den FT-IR basierten CO Messungen ergab eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden.

Zusammenfassend konnten die gesetzten Ziele der vorliegenden Arbeit erfolgreich realisiert werden und mit den gezeigten Ergebnissen ein neuer und wichtiger Beitrag zur Thematik der in situ Absorptionsspektroskopie erbracht werden. Weiterhin wurden die Fähigkeiten der Hochdruck-, Hochtemperatur- und Störungskompatibilität für die in situ TDLAS verbessert und validiert. Somit können zukünftige in situ Konzentrationsbestimmungen und Prozesskontrollen in Hochdruckvergasungs- und Verbrennungsprozessen auf Basis der in dieser Arbeit entwickelten Spektrometer erfolgversprechend durchgeführt und weiterentwickelt werden.

7 Anhang

Anhang zu Kapitel 4.1.4:

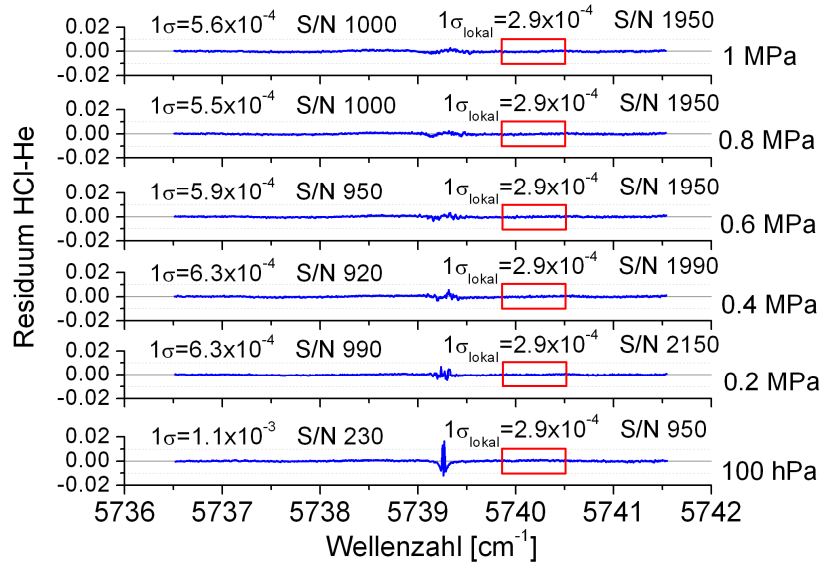


Abbildung 7.1: Residuen zwischen angepasstem Multilinienvoigt-Modell und Messdaten für die H^{35}Cl R(3) Linienprofile für die Bestimmung der Fremdverbreiterung mit He bei 100 hPa, 0.2 MPa, 0.4 MPa, 0.6 MPa, 0.8 MPa und 1 MPa (siehe Seite 52).

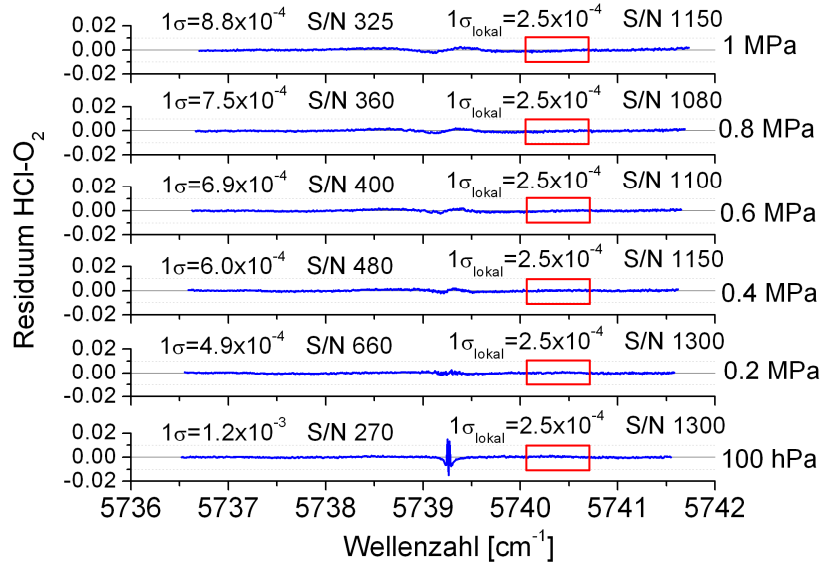


Abbildung 7.2: Residuen zwischen angepasstem Multilinienvoigt-Modell und Messdaten für die H^{35}Cl R(3) Linienprofile für die Bestimmung der Fremdverbreiterung mit O₂ bei 100 hPa, 0.2 MPa, 0.4 MPa, 0.6 MPa, 0.8 MPa und 1 MPa (siehe Seite 52).

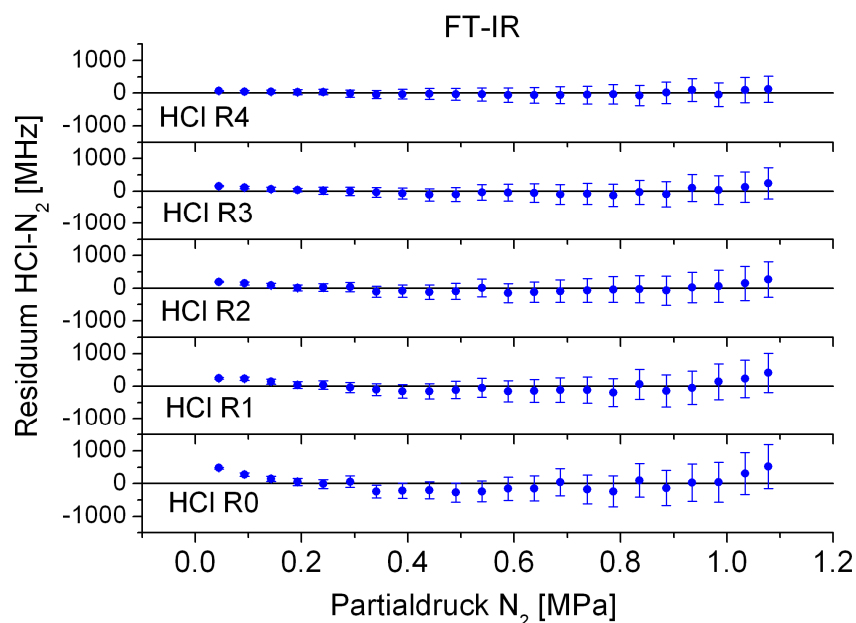


Abbildung 7.3: Residuen zwischen linearem Fit und mit dem FT-IR Spektrometer gemessenen Daten für die Fremdverbreiterung des HCl R-Zweiges (R(0)-R(4)) sowie der Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte (siehe Seite 56).

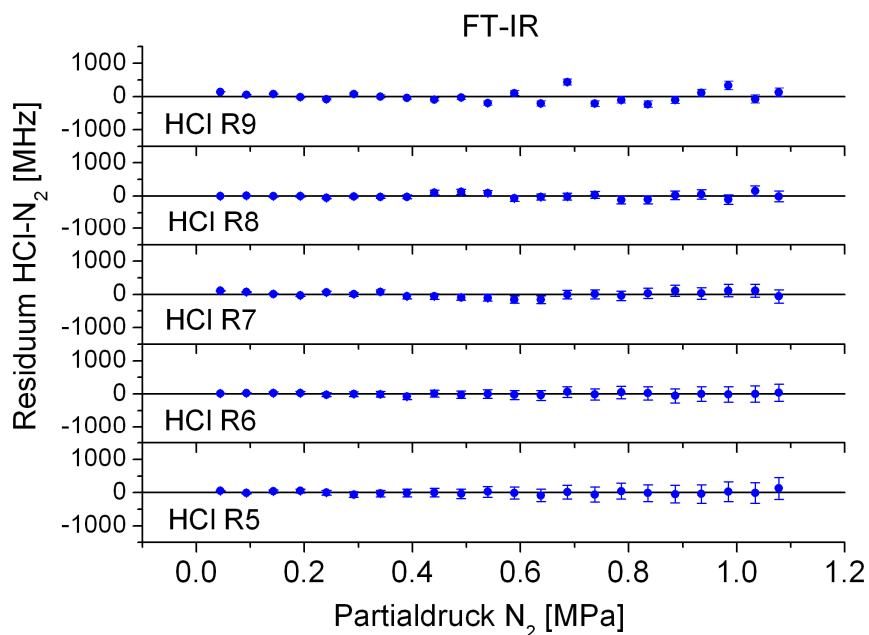


Abbildung 7.4: Residuen zwischen linearem Fit und mit dem FT-IR Spektrometer gemessenen Daten für die Fremdverbreiterung des HCl R-Zweiges (R(5)-R(9)) sowie der Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte (siehe Seite 56).

Anhang zu Kapitel 4.2.4

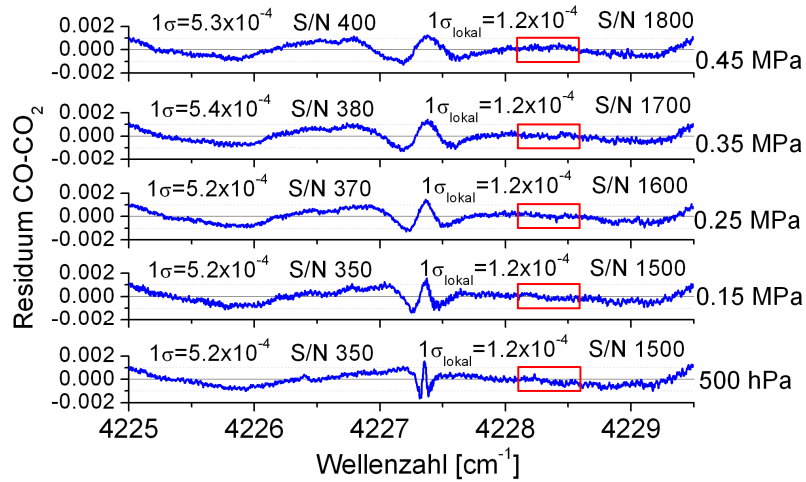


Abbildung 7.5: Residuen zwischen angepasstem Multilinien-Voigt-Modell und Messdaten für die CO P(8) Linienprofile zur Bestimmung der Fremdverbreiterung mit CO_2 bei 500 hPa, 0.15 MPa, 0.25 MPa, 0.35 MPa, 0.45 MPa (siehe Seite 63).

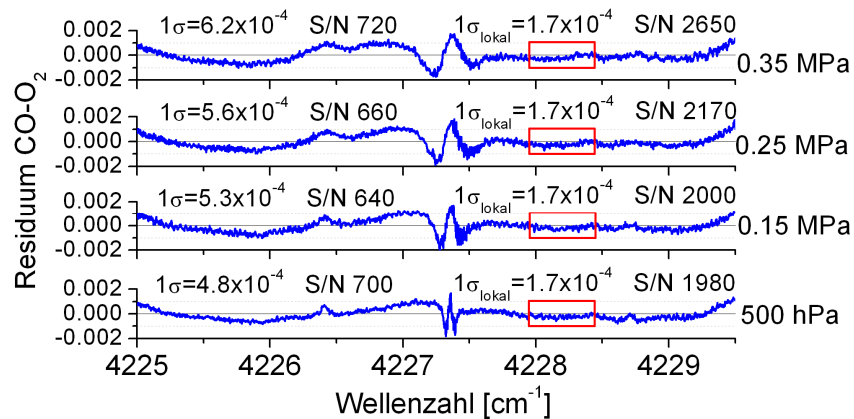


Abbildung 7.6: Residuen zwischen angepasstem Multilinien-Voigt-Modell und Messdaten für die CO P(8) Linienprofile zur Bestimmung der Fremdverbreiterung mit O_2 bei 500 hPa, 0.15 MPa, 0.25 MPa und 0.35 MPa (siehe Seite 64).

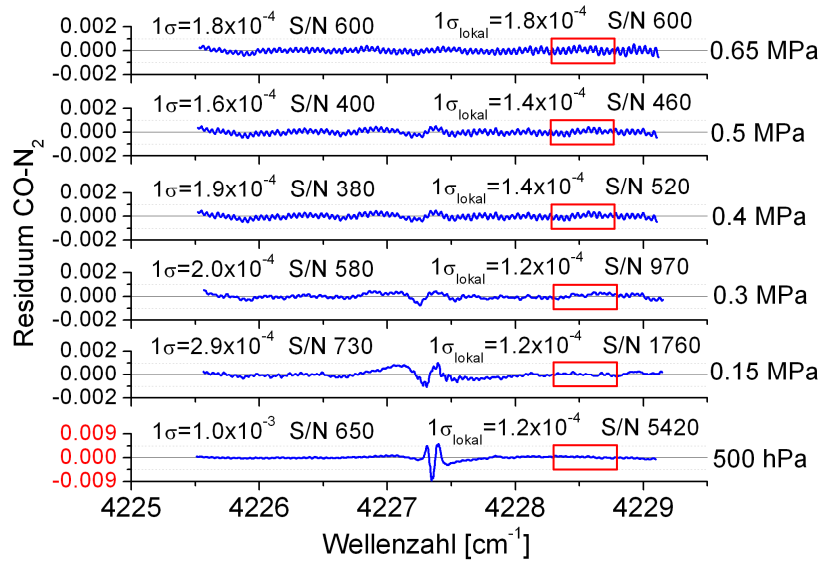


Abbildung 7.7: Residuen zwischen angepasstem Multilinien-Voigt-Modell und Messdaten für die CO P(8) Linienprofile zur Bestimmung der Fremdverbreiterung mit N_2 bei 500 hPa, 0.15 MPa, 0.3 MPa, 0.4 MPa, 0.5 MPa und 0.65 MPa (siehe Seite 64).

8 Literaturverzeichnis

1. "BMU - Pressemitteilungen - Aktuelle Pressemitteilungen - Pressemitteilung Nr. 154/10 vom 15.10.2010: Röttgen: Förderung der erneuerbaren Energien ist eine Investition in die Zukunft," http://www.bmu.de/pressemitteilungen/aktuelle_pressemitteilungen/pm/46591.php.
2. D. Böhme, W. Dürrschmidt, und M. van Mark, "Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung," Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2010).
3. "Biogas Branchenzahlen 2009," Fachverband Biogas e.V. (2010).
4. "bio-energie.de: Heizen mit Holz," <http://www.bio-energie.de/heizen-mit-holz/>.
5. N. Dahmen und E. Dinjus, "Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse," *Chemie Ingenieur Technik* 82, 1147-1152 (2010).
6. M. Schingnitz, "Die Vergasungstechnik – Eine Chance zur Gestaltung umweltkompatibler Prozesse in der chemischen und Zellstoffindustrie," *Chemie Ingenieur Technik* 74, 976-984 (2002).
7. H. Leibold, A. Hornung, und H. Seifert, "HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis," *Powder Technology* 180, 265-270 (2008).
8. M. Stiefel und M. Döring, "Direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME und der Einfluss von Katalysatorgiften," *Chemie Ingenieur Technik* 81, 1036-1037 (2009).
9. P. Kerdoncuff, *Modellierung Und Bewertung Von Prozessketten Zur Herstellung Von Biokraftstoffen Der Zweiten Generation* (KIT Scientific Publishing, 2008).
10. V. Ebert und J. Wolfrum, "Absorption spectroscopy," in *Optical Measurements - Techniques and Applications* (Springer, 2001), S. 227-265.
11. C. Schulz, A. Dreizler, V. Ebert, und J. Wolfrum, "Combustion Diagnostics," in *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics* (Springer Verlag, Heidelberg, München, 2007), S. 1241-1315.
12. V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg, K. Pleban, H. Pitz, J. Wolfrum, M. Jochem, und J. Martin, "Simultaneous laser-based in situ detection of oxygen and water in a waste incinerator for active combustion control purposes," *Symposium (International) on Combustion* 27, 1301-1308 (1998).
13. V. Ebert, H. Teichert, P. Strauch, T. Kolb, H. Seifert, und J. Wolfrum, "Sensitive in situ detection of CO and O₂ in a rotary kiln-based hazardous waste incinerator using 760nm and new 2.3µm diode lasers," *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 1611-1618 (2005).
14. S. Wagner, B. Fisher, J. Fleming, und V. Ebert, "TDLAS-based in situ measurement of absolute acetylene concentrations in laminar 2D diffusion flames," *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 839-846 (2009).
15. H. Teichert, T. Fernholz, und V. Ebert, "Simultaneous In Situ Measurement of CO, H₂O, and Gas Temperatures in a Full-Sized Coal-Fired Power Plant by Near-Infrared Diode Lasers," *Appl. Opt.* 42, 2043-2051 (2003).

16. V. Ebert, T. Fernholz, C. Giesemann, H. Pitz, H. Teichert, J. Wolfrum, und H. Jaritz, "Simultaneous diode-laser-based in situ detection of multiple species and temperature in a gas-fired power plant," *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 423-430 (2000).
17. H. Schlosser, J. Wolfrum, B. Williams, R. Sheinson, J. Fleming, und V. Ebert, "In Situ Determination of Molecular Oxygen Concentrations in Full-Scale Fire Suppression Tests Using TDLAS," *Proc.Comb.Inst.* 29, 353-360 (2002).
18. G. Rieker, J. Jeffries, R. Hanson, T. Mathur, M. Gruber, und C. Carter, "Diode laser-based detection of combustor instabilities with application to a scramjet engine," *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 831-838 (2009).
19. A. Farooq, J. Jeffries, und R. Hanson, "CO₂ concentration and temperature sensor for combustion gases using diode-laser absorption near 2.7 μm ," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 90, 619-628 (2008).
20. G. Rieker, H. Li, X. Liu, J. Liu, J. Jeffries, R. Hanson, M. Allen, S. Wehe, P. Mulhall, H. Kindle, A. Kakuho, K. Sholes, T. Matsuura, und S. Takatani, "Rapid measurements of temperature and H₂O concentration in IC engines with a spark plug-mounted diode laser sensor," *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 3041-3049 (2007).
21. H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- Und Quantenphysik: Einführung in Die Experimentellen Und Theoretischen Grundlagen*, 8. Aufl. (Springer, Berlin, 2004).
22. L. Bergmann, C. Schaefer, und H. Niedrig, *Lehrbuch Der Experimentalphysik Bd.3 Optik. Wellen- Und Teilchenoptik*, 10. Aufl. (Gruyter, 2004).
23. V. Ebert, "Neue Laserabsorptionsspektroskopische Verfahren zur in-situ-Bestimmung von Konzentrationen, Temperaturen und der Verweilzeit," Heidelberg (2003).
24. J. Puerta und P. Martin, "Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape," *Appl. Opt.* 20, 3923-3928 (1981).
25. X. Ouyang und P. L. Varghese, "Reliable and efficient program for fitting Galatry and Voigt profiles to spectral data on multiple lines," *Appl. Opt.* 28, 1538-1545 (1989).
26. J. Humlíček, "An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 21, 309-313 (1979).
27. R. J. H. Clark und R. E. Hester, *Spectroscopy in Environmental Science*, illustrated edition (John Wiley & Sons, 1995).
28. J. Olivero und R. Longbothum, "Empirical fits to the Voigt line width: A brief review," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17, 233-236 (1977).
29. A. Einstein, "Zur Quantentheorie der Strahlung," *Physik. Zeitschr.* 18, 121-128 (1917).
30. N. Basov, B. Vul, und Y. Popov, *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* 37, 587-588 (1959).
31. T. Maiman, "Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby," *Phys.Rev.Letters* 4, 564-566 (1960).
32. A. Javan, W. R. Bennett, und D. R. Herriott, "Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture," *Phys. Rev. Lett.* 6, 106 (1961).

33. R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, und R. O. Carlson, "Coherent Light Emission From GaAs Junctions," *Phys. Rev. Lett.* 9, 366 (1962).
34. J. F. Butler, A. R. Calawa, R. J. Phelan, T. C. Harman, A. J. Strauss, und R. H. Rediker, "PbTe DIODE LASER," *Appl. Phys. Lett.* 5, 75 (1964).
35. F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser*, 6. Aufl. (Teubner B.G. GmbH, 2005).
36. G. P. Agrawal und N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers*, 2. Aufl. (Springer, 1993).
37. W. W. Chow, S. W. Koch, und I. I. I. Murray Sargent, *Semiconductor-Laser Physics* (Springer-Verlag New York, Inc., 1994).
38. J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4. Aufl. (John Wiley & Sons, 2003).
39. Y. Hayashi, T. Mukaiharu, N. Natori, N. Ohnoki, A. Matsutani, F. Koyama, und K. Iga, "Record low-threshold index-guided InGaAs/GaAlAs vertical-cavity surface-emitting laser with a native oxide confinement structure," *Electron. Lett.* 31, 560-562 (1995).
40. M. Kamp, J. Hofmann, F. Schäfer, M. Reinhard, M. Fischer, T. Bleuel, J. Reithmaier, und A. Forchel, "Lateral coupling - a material independent way to complex coupled DFB lasers," *Optical Materials* 17, 19-25 (2001).
41. M. Hummer, K. Rossner, T. Lehnhardt, M. Müller, A. Forchel, R. Werner, M. Fischer, und J. Koeth, "Long wavelength GaInAsSb-AlGaAsSb distributed-feedback lasers emitting at 2.84 μm ," *Electronics Letters* 42, 583-584 (2006).
42. K. Iga, F. Koyama, und S. Kinoshita, "Surface emitting semiconductor lasers," *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 24, 1845-1855 (1988).
43. H. Li und K. Iga, *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Devices*, 1. Aufl. (Springer, 2002).
44. H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, und Y. Suematsu, "GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.* 18, 2329-2330 (1979).
45. Y.H. Lee, B. Tell, K.F. Brown-Goebeler, R.E. Leibenguth, und V.D. Matterna, "Deep-red continuous wave top-surface-emitting vertical-cavity AlGaAs superlattice lasers," *Photonics Technology Letters, IEEE* 3, 108-109 (1991).
46. T. Baba, Y. Yogo, K. Suzuki, F. Koyama, und K. Iga, "Near room temperature continuous wave lasing characteristics of GaInAsP/InP surface emitting laser," *Electronics Letters* 29, 913-914 (1993).
47. K. Choquette, R. Schneider, M. Crawford, K. Geib, und J. Figiel, "Continuous wave operation of 640-660 nm selectively oxidised AlGaInP vertical-cavity lasers," *Electronics Letters* 31, 1145-1146 (1995).
48. M. Lackner, F. Winter, G. Totschnig, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. Amann, und R. Shau, "Spektroskopischer Einsatz neuer langwelliger (bis 2 μm) Diodenlaser (VCSEL) für schwierige Bedingungen," *Technisches Messen* 70, 294-305 (2003).
49. M. Lackner, G. Totschnig, F. Winter, M. Ortsiefer, M. Amann, R. Shau, und J. Roskopf, "Demonstration of methane spectroscopy using a vertical-cavity surface-emitting laser at 1.68 μm with up to 5 MHz repetition rate," *Measurement Science and Technology* 14, 101-106 (2003).

50. G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. Amann, und F. Winter, "1.8 μm vertical-cavity surface-emitting laser absorption measurements of HCl, H₂O and CH₄," *Measurement Science and Technology* 14, 472-478 (2003).
51. S. Wagner, "Entwicklung und Aufbau eines Diodenlaserspektrometers zum Nachweis von CO für den Brandschutz," Heidelberg (2005).
52. T. Fernholz, "Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Feuerungsanlagen," Heidelberg (2001).
53. K. Levenberg, "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares.," *Quart. Appl. Math* 2, 164-168 (1944).
54. D. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441 (1963).
55. P. Griffiths und J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2. Aufl. (Wiley-Interscience, 2007).
56. M. Gisi, P. Ortwein, S. Wagner, und V. Ebert, "Absolute FT-IR-Spectrometer-Based In-Situ Detection of CO in Biomass Combustion and Validation by In-Situ TDLAS Measurements," *FLAIR 2009 - Field Laser Applications in Industry and Research*, Garmisch (2009).
57. L. Rothman, I. Gordon, A. Barbe, D. Benner, P. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. Brown, A. Campargue, J. Champion, K. Chance, L. Coudert, V. Dana, V. Devi, S. Fally, J. Flaud, R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. Lafferty, J. Mandin, S. Massie, S. Mikhailenko, C. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. Rinsland, M. Rotger, M. Simecková, M. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R. Toth, A. Vandaele, und J. Vander Auwera, "The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 533-572 (2009).
58. C. Corsi, M. Inguscio, S. Chudzynski, K. Ernst, F. D'Amato, und M. De Rosa, "Detection of HCl on the first and second overtone using semiconductor diode lasers at 1.7 μm and 1.2 μm ," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 68, 267-269 (1999).
59. I. Linnerud, P. Kaspersen, und T. Jaeger, "Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 67, 297-305 (1998).
60. S. Kim, P. Klimecky, J. B. Jeffries, F. L. T. Jr, und R. K. Hanson, "In situ measurements of HCl during plasma etching of poly-silicon using a diode laser absorption sensor," *Measurement Science and Technology* 14, 1662-1670 (2003).
61. R. M. Mihalcea, D. S. Baer, und R. K. Hanson, "Diode laser sensor for measurements of CO, CO₂, and CH₄ in combustion flows," *Appl. Opt.* 36, 8745-8752 (1997).
62. R. Mihalcea, D. Baer, und R. Hanson, "Advanced diode laser absorption sensor for in situ combustion measurements of CO₂, H₂O, and gas temperature," *Symposium (International) on Combustion* 27, 95-101 (1998).
63. B. L. Upschulte, D. M. Sonnenfroh, und M. G. Allen, "Measurements of CO, CO₂, OH, and H₂O in Room-Temperature and Combustion Gases by Use of a Broadly Current-Tuned Multisection InGaAsP Diode Laser," *Appl. Opt.* 38, 1506-1512 (1999).

-
64. A. Bachmann, S. Arafin, und K. Kashani-Shirazi, "Single-mode electrically pumped GaSb-based VCSELs emitting continuous-wave at 2.4 and 2.6 μm ," *New Journal of Physics* 11, 1367-2630 (2009).
 65. K. Wunderle, T. Fernholz, und V. Ebert, "Selektion optimaler Absorptionslinien für abstimmbare Laserabsorptionsspektrometer," in *VDI Berichte* (2006), Vol. 1959, S. 137-148.
 66. K. Wunderle, "Neuartige Konzepte zur schnellen, räumlich aufgelösten Untersuchung der H₂O-Grenzschichtdynamik einzelner Pflanzenblätter und ihrer Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit auf Basis hochempfindlicher 2.7 μm -Laserhygrometer," Heidelberg (2010).
 67. U. Santo, D. Kuhn, H. Wiemer, E. Pantouflas, N. Zarzalis, H. Seifert, und T. Kolb, "Erzeugung von Synthesegas aus biomassestämmigen Slurries im Flugstromvergaser," *Chemie Ingenieur Technik* 79, 651-656 (2007).
 68. A. R. Awtry, B. T. Fisher, R. A. Moffatt, V. Ebert, und J. W. Fleming, "Simultaneous diode laser based in situ quantification of oxygen, carbon monoxide, water vapor, and liquid water in a dense water mist environment," *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 799-806 (2007).
 69. J. Liu, G. Rieker, J. Jeffries, M. Gruber, C. Carter, T. Mathur, und R. Hanson, "Near-infrared diode laser absorption diagnostic for temperature and water vapor in a scramjet combustor," *Applied Optics* 44, 6701-6711 (2005).
 70. L. Gianfrani, G. Gagliardi, M. van Burgel, und E. Kerstel, "Isotope analysis of water by means of near infrared dual-wavelength diode laser spectroscopy," *Opt. Express* 11, 1566-1576 (2003).
 71. W. Gurlit, R. Zimmermann, C. Giesemann, T. Fernholz, V. Ebert, J. Wolfrum, U. Platt, und J. P. Burrows, "Lightweight diode laser spectrometer CHILD (Compact High-altitude In-situ Laser Diode) for balloonborne measurements of water vapor and methane," *Appl. Opt.* 44, 91-102 (2005).
 72. V. Ebert, H. Teichert, C. Giesemann, H. Saathoff, und U. Schurath, "Fibre-Coupled In-situ Laser Absorption Spectrometer for the Selective Detection of Water Vapour Traces down to the ppb-Level," *tm - Technisches Messen* 72, 23-30 (2005).
 73. S. Hunsmann, K. Wunderle, S. Wagner, U. Rascher, U. Schurr, und V. Ebert, "Absolute, high resolution water transpiration rate measurements on single plant leaves via tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) at 1.37 μm ," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 92, 393-401 (2008).
 74. X. Zhou, X. Liu, J. B. Jeffries, und R. K. Hanson, "Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser," *Measurement Science and Technology* 14, 1459-1468 (2003).
 75. D. Sonnenfroh, W. Kessler, J. Magill, B. Upschulte, M. Allen, und J. Barrick, "In-situ sensing of tropospheric water vapor using an airborne near-IR diode laser hygrometer," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 67, 275-282 (1998).
 76. A. Farooq, J. B. Jeffries, und R. K. Hanson, "In situ combustion measurements of H₂O and temperature near 2.5 μm using tunable diode laser absorption," *Measurement Science and Technology* 19, 075604 (2008).
 77. G. Durry, L. Joly, T. Le Barbu, B. Parvitte, und V. Zéninari, "Laser diode spectroscopy of the H₂O isotopologues in the 2.64 μm region for the in situ monitoring of the Martian atmosphere," *Infrared Physics & Technology* 51, 229-235 (2008).

78. K. Wunderle, S. Wagner, I. Pasti, R. Pieruschka, U. Rascher, U. Schurr, und V. Ebert, "Distributed feedback diode laser spectrometer at 2.7 μm for sensitive, spatially resolved H₂O vapor detection," *Appl. Opt.* 48, 172-182 (2009).
79. P. Krupenie, "The band spectrum of carbon monoxide," *Natl. Stand. Ref. Data Ser. NBS 5*, (1966).
80. R. K. Hanson, "Absorption spectroscopy in sooting flames using a tunable diode laser," *Appl. Opt.* 19, 482-484 (1980).
81. M. Schoenung und R. K. Hanson, "CO - and Temperature Measurements in a Flat Flame by Laser Absorption Spectroscopy and Probe Techniques," *Combustion Science and Technology* 24, 227-237 (1980).
82. T. Güllük, H. E. Wagner, und F. Slemr, "A high-frequency modulated tunable diode laser absorption spectrometer for measurements of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air samples of a few cm³," *Rev. Sci. Instrum.* 68, 230 (1997).
83. A. A. Kosterev, F. K. Tittel, R. Köhler, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho, S. Wehe, und M. G. Allen, "Thermoelectrically Cooled Quantum-Cascade-Laser-Based Sensor for the Continuous Monitoring of Ambient Atmospheric Carbon Monoxide," *Appl. Opt.* 41, 1169-1173 (2002).
84. A. Kosterev, G. Wysocki, Y. Bakhirkin, S. So, R. Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, und R. Curl, "Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis," *Appl. Phys. B* 90, 165-176 (2007).
85. H. Teichert, T. Fernholz, und V. Ebert, "Simultaneous In Situ Measurement of CO, H₂O, and Gas Temperatures in a Full-Sized Coal-Fired Power Plant by Near-Infrared Diode Lasers," *Appl. Opt.* 42, 2043-2051 (2003).
86. J. Nicolas, A. N. Baranov, Y. Cuminal, Y. Rouillard, und C. Alibert, "Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy of Carbon Monoxide Around 2.35 μm ," *Appl. Opt.* 37, 7906-7911 (1998).
87. J. Wang, M. Maiorov, D. S. Baer, D. Z. Garbuzov, J. C. Connolly, und R. K. Hanson, "In Situ Combustion Measurements of CO with Diode-Laser Absorption Near 2.3 μm ," *Appl. Opt.* 39, 5579-5589 (2000).
88. M. E. Webber, J. Wang, S. T. Sanders, D. S. Baer, und R. K. Hanson, "In situ combustion measurements of CO, CO₂, H₂O and temperature using diode laser absorption sensors," *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 407-413 (2000).
89. A. Awtry, B. Fisher, R. Moffat, V. Ebert, und J. Fleming, "Simultaneous Diode Laser Based In Situ Quantification of Oxygen, Carbon Monoxide, Water Vapor, and Liquid Water in a Dense Water Mist Environment," *Proc.Comb.Inst.* 31, (2006).
90. V. Ebert, H. Teichert, P. Strauch, T. Kolb, H. Seifert, und J. Wolfrum, "High Sensitivity In-Situ CO-Detection in a 3 MWth Rotary Kiln for Special Waste Incineration Using New 2.3 μm Distributed Feedback Diode Lasers," *Proc.Comb.Inst.* 30, 1611-1618 (2005).
91. A. Bachmann, S. Arafin, und K. Kashani-Shirazi, "Single-mode electrically pumped GaSb-based VCSELs emitting continuous-wave at 2.4 and 2.6 μm ," *New Journal of Physics* 11, 125014 (2009).
92. J. Chen, A. Hangauer, R. Strzoda, und M. Amann, "VCSEL-based calibration-free carbon monoxide sensor at 2.3 μm with in-line reference cell," *Appl. Phys. B* (2010).

93. S. Schäfer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklos, P. Hess, H. Pitz, K. Pleban, und V. Ebert, "Sensitive detection of methane with a 1.65 μm diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 66, 511-516 (1998).
94. S. T. Sanders, J. A. Baldwin, T. P. Jenkins, D. S. Baer, und R. K. Hanson, "Diode-laser sensor for monitoring multiple combustion parameters in pulse detonation engines," *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 587-594 (2000).
95. D. Mattison, J. Jeffries, R. Hanson, R. Steeper, S. De Zilwa, J. Dec, M. Sjöberg, und W. Hwang, "In-cylinder gas temperature and water concentration measurements in HCCI engines using a multiplexed-wavelength diode-laser system: Sensor development and initial demonstration," *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 791-798 (2007).
96. H. E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert, und V. Ebert, "In situ detection of potassium atoms in high-temperature coal-combustion systems using near-infrared-diode lasers," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58, 2347-2359 (2002).
97. T. Fernholz, H. Teichert, und V. Ebert, "Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 75, 229-236 (2002).
98. G. Rieker, J. Jeffries, und R. Hanson, "Measurements of high-pressure CO₂ absorption near 2.0 μm and implications on tunable diode laser sensor design," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 94, 51-63 (2009).
99. A. Farooq, J. B. Jeffries, und R. K. Hanson, "Measurements of CO₂ concentration and temperature at high pressures using 1f-normalized wavelength modulation spectroscopy with second harmonic detection near 2.7 μm ," *Appl. Opt.* 48, 6740-6753 (2009).
100. A. Lytkine, W. Jäger, und J. Tulip, "Frequency tuning of long-wavelength VCSELs," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 63, 940-946 (2006).
101. H. I. Abdelkader, H. H. Hausien, und J. D. Martin, "Temperature rise and thermal rise - time measurements of a semiconductor laser diode," 10.1063/1.1143318.
102. H. Teichert, "Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern zur simultanen In-situ-Detektion von CO, O₂ und H₂O in technischen Verbrennungsprozessen," Heidelberg (2003).
103. W. Woiwode, "Entwicklung eines Diodenlaser-Absorptions-Spektrometers für den in-situ-Nachweis von HCl in Verbrennungsprozessen," Heidelberg (2009).
104. S. Hunsmann, "Fasergekoppelte Mehrkanal-Laser-Hygrometer zur in-situ Messung der globalen und lokalen Transpirationsdynamik einzelner Pflanzenblätter," Heidelberg (2009).
105. M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, und H. Balat, "Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems," *Energy Conversion and Management* 50, 3158-3168 (2009).
106. L. G. Dodge und J. A. Biaglow, "Effect of Elevated Temperature and Pressure on Sprays From Simplex Swirl Atomizers," *J. Eng. Gas Turbines Power* 108, 209-215 (1986).

107. D. Hurtmans, A. Henry, A. Valentin, and C. Boulet, "Narrowing broadening and shifting parameters for R(2) and P(14) lines in the HCl fundamental band perturbed by N₂ and rare gases from tunable diode laser spectroscopy," *Journal of Molecular Spectroscopy* 254, 126-136 (2009).
108. I. Morino und K. M. Yamada, "Absorption profiles of HCl for the J=1-0 rotational transition: Foreign-gas effects measured for N₂, O₂, and Ar," *Journal of Molecular Spectroscopy* 233, 77-85 (2005).
109. A. Pine und J. Looney, "N₂ and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl," *Journal of Molecular Spectroscopy* 122, 41-55 (1987).
110. D. Ramachandra Rao und T. Oka, "Dicke narrowing and pressure broadening in the infrared fundamental band of HCl perturbed by Ar," *Journal of Molecular Spectroscopy* 122, 16-27 (1987).
111. J. Besson, S. Schilt, und L. Thévenaz, "Molecular relaxation effects in hydrogen chloride photoacoustic detection," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 90, 191-196 (2008).
112. C. Boulet, P. Flaud, und J. Hartmann, "Infrared line collisional parameters of HCl in argon, beyond the impact approximation: Measurements and classical path calculations," *The Journal of Chemical Physics* 120, 11053-11061 (2004).
113. M. De Rosa, C. Nardini, C. Piccolo, C. Corsi, und F. D'Amato, "Pressure broadening and shift of transitions of the first overtone of HCl," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 72, 245-248 (2001).
114. R. H. Dicke, "The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines," *Phys. Rev.* 89, 472 (1953).
115. L. Galatry, "Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gases on Broadening of Spectral Lines," *Phys. Rev.* 122, 1218-1223 (1961).
116. X. Ouyang und P. Varghese, "Reliable and efficient program for fitting Galatry and Voigt profiles to spectral data on multiple lines," *Applied Optics* 28, 1538-1545 (1989).
117. R. Gamache, S. Kennedy, R. Hawkins, und L. Rothman, "Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere," *Journal of Molecular Structure* 517-518, 407-425 (2000).
118. C. Lauer, M. Ortsiefer, R. Shau, J. Roskopf, G. Böhm, R. Meyer, und M. Amann, "InP-based long-wavelength vertical-cavity surface-emitting lasers with buried tunnel junction," *phys. stat. sol. (c)* 1, 2183-2209 (2004).
119. P. Ortwein, W. Woiwode, S. Wagner, M. Gisi, und V. Ebert, "Laser-based measurements of line strength, self- and pressure-broadening coefficients of the H³⁵Cl R(3) absorption line in the first overtone region for pressures up to 1 MPa," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 100, 341-347 (2010).
120. P. W. Anderson, "Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions," *Phys. Rev.* 76, 647 (1949).
121. C. J. Tsao und B. Curnutte, "Line-widths of pressure-broadened spectral lines," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2, 41-91 (1962).
122. D. E. Stogryn und A. P. Stogryn, "Molecular multipole moments," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 11, 371 (1966).
123. S. S. Penner und D. Weber, "Quantitative Line-Width Measurements in the Infrared. I. Carbon Monoxide Pressurized with Infrared-Inactive Gases," *J. Chem. Phys.* 19, 1351 (1951).

124. D. E. Burch, E. B. Singleton, und D. Williams, "Absorption Line Broadening in the Infrared," *Appl. Opt.* 1, 359-363 (1962).
125. A. Chai und D. Williams, "Comparison of Collision Cross Sections for Line Broadening in the CO Fundamental," *J. Opt. Soc. Am.* 58, 1395-1398 (1968).
126. D. A. Draegert und D. Williams, "Collisional Broadening of CO Absorption Lines by Foreign Gases," *J. Opt. Soc. Am.* 58, 1399-1403 (1968).
127. J. M. Dowling, "Line widths in the pure rotational spectrum of carbon monoxide," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 9, 1613-1627 (1969).
128. R. B. Nerf und M. A. Sonnenberg, "Pressure broadening of the $J = 1 \leftarrow 0$ transition of carbon monoxide," *Journal of Molecular Spectroscopy* 58, 474-478 (1975).
129. T. Nakazawa und M. Tanaka, "Measurements of intensities and self- and foreign-gas-broadened half-widths of spectral lines in the CO fundamental band," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 28, 409-416 (1982).
130. H. S. Lowry und C. J. Fisher, "Line parameter measurements and calculations of CO broadened by H₂O and CO₂ at elevated temperatures," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 31, 575-581 (1984).
131. A. Soufiani und J. M. Hartmann, "Measurements and calculations of CO-H₂O line-widths at high temperature," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 37, 205-206 (1987).
132. P. Varanasi, S. Chudamani, und S. Kapur, "Diode laser measurements of CO line widths at planetary atmospheric temperatures," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 38, 167-171 (1987).
133. J. M. Hartmann, L. Rosenmann, M. Y. Perrin, und J. Taine, "Accurate calculated tabulations of CO line broadening by H₂O, N₂, O₂, and CO₂ in the 200-3000 K temperature range," *Appl. Opt.* 27, 3063-3065 (1988).
134. A. Hamdouni, A. Barbe, J. -. Plateaux, V. Langlois, V. Dana, J. -. Mandin, und M. Badaoui, "Measurements of N₂-induced shifts and broadening coefficients of lines in CO fundamental from Fourier transform spectra," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 50, 247-255 (1993).
135. M. M. Beaky, T. M. Goyette, und F. C. De Lucia, "Pressure broadening and line shift measurements of carbon monoxide in collision with helium from 1 to 600 K," *J. Chem. Phys.* 105, 3994 (1996).
136. J. Bouanich, F. Rachet, und A. Valentin, "Pressure-Induced Lineshifts in the $1 \leftarrow 0$ Band of CO Perturbed by He, Ne, Ar, Xe, O₂, and N₂," *Journal of Molecular Spectroscopy* 178, 157-164 (1996).
137. A. Henry, D. Hurtmans, M. Margottin-Maclou, und A. Valentin, "Confinement narrowing and absorber speed dependent broadening effects on CO lines in the fundamental band perturbed by Xe, Ar, Ne, He and N₂," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 56, 647-671 (1996).
138. P. M. Sinclair, P. Duggan, R. Berman, A. D. May, und J. R. Drummond, "Line Broadening, Shifting, and Mixing in the Fundamental Band of CO Perturbed by N₂ at 301 K," *Journal of Molecular Spectroscopy* 181, 41-47 (1997).
139. P. Duggan, P. Sinclair, R. Berman, A. May, und J. R. Drummond, "Testing Lineshape Models: Measurements for $v = 1-0$ CO Broadened by He and Ar," *Journal of Molecular Spectroscopy* 186, 90-98 (1997).

140. T. Drascher, T. Giesen, T. Wang, N. Schmücker, R. Schieder, G. Winnewisser, P. Joubert, und J. Bonamy, "Temperature-Dependent Line Shift and Broadening of CO Infrared Transitions," *Journal of Molecular Spectroscopy* 192, 268-276 (1998).
141. A. Predoi-Cross, C. Luo, P. Sinclair, J. Drummond, und A. May, "Line Broadening and the Temperature Exponent of the Fundamental Band in CO-N₂ Mixtures," *Journal of Molecular Spectroscopy* 198, 291-303 (1999).
142. M. D. Di Rosa und R. L. Farrow, "Temperature-dependent collisional broadening and shift of Q-branch transitions in the B \leftarrow X(0,0) band of CO perturbed by N₂, CO₂ and CO," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 68, 363-375 (2001).
143. F. Thibault, R. Z. Martinez, J. L. Domenech, D. Bermejo, und J. Bouanich, "Raman and infrared linewidths of CO in Ar," *J. Chem. Phys.* 117, 2523 (2002).
144. A. Predoi-Cross, F. Rohart, J. Bouanich, und D. R. Hurtmans, "Xenon-broadened CO line shapes in the fundamental band at 349 K," *Can. J. Phys.* 87, 485-498 (2009).
145. M. Koshelev und V. Markov, "Broadening of the J=3 \leftarrow 2 spectral line of carbon monoxide by pressure of CO, N₂ and O₂," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 526-527 (2009).
146. D. Williams, D. C. Wenstrand, R. J. Brockman, und B. Curnutte, "Collisional broadening of infra-red absorption lines," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 20, 769 (1971).
147. P. Varanasi, "Line-width measurements on CO in an atmosphere of CO₂," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 11, 249-253 (1971).
148. J. J. BelBruno, J. Gelfand, W. Radigan, und K. Verges, "Helium and self-broadening in the first and second overtone bands of ¹²C¹⁶O," *Journal of Molecular Spectroscopy* 94, 336-342 (1982).
149. J. P. Bouanich, D. Bermejo, J. L. Domenech, R. Z. Martinez, und J. Santos, "Pressure-Induced Lineshifts in the 2 \leftarrow 0 Band of CO Self-Perturbed and Perturbed by He, Kr, O₂, and N₂," *Journal of Molecular Spectroscopy* 179, 22-31 (1996).
150. J. Henningsen, H. Simonsen, T. Møgelberg, und E. Trudsø, "The 0 \rightarrow 3 Overtone Band of CO: Precise Linestrengths and Broadening Parameters," *Journal of Molecular Spectroscopy* 193, 354-362 (1999).
151. A. Predoi-Cross, J. P. Bouanich, D. C. Benner, A. D. May, und J. R. Drummond, "Broadening, shifting, and line asymmetries in the 2 \leftarrow 0 band of CO and CO-N₂: Experimental results and theoretical calculations," *Journal of Chemical Physics* 113, 158-168 (2000).
152. A. Mantz, A. Henry, und A. Valentin, "Stabilized Tunable Diode Laser Measurements of the P(2) Line in the ¹³CO Fundamental Band Broadened by Helium at Temperatures between 11.5 and 298.6 K," *Journal of Molecular Spectroscopy* 207, 113-119 (2001).
153. J. Brault, L. Brown, C. Chackerian Jr., R. Freedman, A. Predori-Cross, und A. Pine, "Self-broadened ¹²C¹⁶O line shapes in the $\nu = 2 \leftarrow 0$ band," *Journal of Molecular Spectroscopy* 222, 220-239 (2003).

154. T. Cai, G. Gao, X. Gao, W. Chen, und G. Liu, "Diode laser measurement of line strengths and air-broadening coefficients of CO₂ and CO in the 1.57 μ m region for combustion diagnostics," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 108, 539-545 (2010).
155. R. H. Hunt, "High-Resolution Determination of the Widths of Self-Broadened Lines of Carbon Monoxide," *J. Chem. Phys.* 49, 3909 (1968).
156. P. Ortwein, W. Woiwode, S. Fleck, M. Eberhard, T. Kolb, S. Wagner, M. Gisi, und V. Ebert, "Absolute diode laser-based in situ detection of HCl in gasification processes," *Exp Fluids* 49, 961-968 (2010).
157. A. Behnke, "Novellierung der Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - Neue Regelungen für Kaminöfen und Holzheizkessel," Umweltbundesamt Bundesrepublik Deutschland (2010).
158. A. Behnke und B. Kemper, "Heizen mit Holz," Umweltbundesamt Bundesrepublik Deutschland (2010).
159. W. Roedel und T. Wagner, *Physik Unserer Umwelt: Die Atmosphäre* (Springer, 2010).
160. G. Rieker, X. Liu, H. Li, J. Jeffries, und R. Hanson, "Measurements of near-IR water vapor absorption at high pressure and temperature," *Applied Physics B: Lasers and Optics* 87, 169-178 (2007).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank aussprechen, die mit ihrer Hilfe und Unterstützung zur Umsetzung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. V. Ebert danken, der es mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit in einem spannenden und hochinteressanten Arbeitsgebiet durchzuführen. Außerdem danke ich ihm für seinen unermüdlichen Einsatz, der sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. B. Jähne danke ich für seine Bereitschaft als Gutachter meiner Dissertation zur Verfügung zu stehen.

Großer Dank gebührt Herrn Steven Wagner für seine geduldige Unterstützung in allen praktischen, experimentellen und softwaretechnischen Belangen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen, aktuellen und ehemaligen Gruppenmitgliedern. Dies wären: Michael, Wolfgang, Oliver, Alexander, Stefan, Karl, Bernhard, Christian, Dieter, Philipp, Julian, Tim, Matthias, Boris und Moritz. Es herrschte immer eine angenehme Arbeitsatmosphäre sowie eine hohe Diskussionsbereitschaft für alle fachlichen und auch nicht ganz so fachlichen Themen.

Mein Dank gilt weiterhin allen technischen und organisatorischen Anlaufstellen des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig. Herrn Schmidt und dem Werkstattteam danke ich für die schnelle und präzise Anfertigung wichtiger mechanischer Bauteile sowie Herrn Schodt für die Bereitstellung und Anwendung seines Sachverstandes für elektronische Bauteile. Frau Lemcke und Frau Tietz danke ich für ihren steten Überblick und Einsatz in allen organisatorischen Fragen.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, ohne die mein Studium und diese Arbeit erst gar nicht möglich gewesen wären. Außerdem möchte ich mich auch bei meiner Schwester bedanken, da ich durch sie von klein auf viel zum Thema Durchsetzungskraft gelernt habe.

Mein größter Dank gebührt Dir, Claudia. Ich danke Dir für Deinen steten Zuspruch, der mir die nötige Kraft und das Durchhaltevermögen gegeben hat, mein Studium und diese Arbeit durchzuziehen, und dass Du mich immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt hast.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.
- b) Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Braunschweig, den 03.12.2010

.....

Pascal Ortwein